TOME 14. N° 5. MAI 1953.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

EFFET DE LA STRUCTURE NUCLÉAIRE SUR LA LOI STATISTIQUE DE L'ÉNERGIE DE LIAISON

Par R. BOUCHEZ, J. ROBERT, J. TOBAILEM,

Laboratoire Curie, Université de Paris.

Sommaire. — On sait que la loi parabolique de l'énergie de liaison des noyaux, déduite d'un modèle statistique pour le noyau (formule de Bethe-Weizsäcker) ne rend compte ni de l'énergie des noyaux individuels, ni même dans beaucoup de cas de la variation de leur énergie; en outre, on sait qu'une analyse détaillée des énergies de désintégration β montre des écarts importants et irréguliers par rapport à la loi statistique pour les paramètres Z_A, B_A, δ_A.

On étudie empiriquement les modifications, basées sur la structure nucléaire, qu'il faut apporter à cette loi parabolique statistique pour réduire ces irrégularités et obtenir une variation monotone des paramètres qui la définissent.

a. Pour les noyaux A impair ($A > 40$), il est possible en première approximation de représenter par des lois régulières les variations de l'énergie de liaison. Une loi particulière (Z_A, B_A) est alors seulement valable pour les noyaux compris entre deux discontinuités de l'énergie de liaison dues à des couches nucléaires voisines; en outre, les noyaux N impair et Z impair se trouveraient sur des paraboles parallèles et distantes de ε_A. On détermine empiriquement les fonctions Z_A, B_A et ε_A. Entre les discontinuités, ces paramètres varient à peu près régulièrement; on observe un effet des couches nucléaires principalement sur Z_A, mais aussi sur B_A et ε_A.

b. Pour les noyaux A pair, il n'existe pas de loi régulière pour le paramètre δ_A; toutefois, l'effet des couches nucléaires est encore très sensible. Ce paramètre qui dépend principalement de l'énergie de liaison des paires de nucléons, dans l'état de spin singulet ou triplet, doit être analysé en tenant compte des états d'espace pour chaque nucléon d'une paire; en particulier, le passage d'une couche par un nucléon, la formation d'un groupe α changent d'une façon appréciable la grandeur de δ_A.

On compare les résultats obtenus avec ceux d'une étude analogue effectuée récemment par Coryell [8].

1. Introduction. — La détermination empirique, effectuée par I. Curie [1] en 1945, du nombre Z_A correspondant au maximum de stabilité des noyaux de masse A, avait permis d'obtenir pour ce nombre et pour le paramètre B_A, reliant la masse et la charge de ces noyaux, des courbes représentant en première approximation les lois déduites du modèle statistique. Mais les nombreuses sinuosités de la courbe des Z_A, les irrégularités parfois importantes pour B_A, étaient difficilement explicables sur les bases d'un modèle uniforme; en particulier, la valeur anormalement élevée de B_A faisait prévoir une répartition non uniforme des protons.

Les connaissances acquises ces dernières années sur un grand nombre de radioéléments nouveaux nous ont permis de reprendre cette étude. Nous avons tenu compte des notions actuelles sur la structure nucléaire en couches et nous avons été conduits à lier les variations de Z_A, obtenues pour certaines valeurs de A, aux discontinuités de l'énergie de liaison du dernier nucléon [20] au passage des couches, retrouvant ainsi les indications données à ce sujet par Coryell [2], [3] et Suess [4].

Nous avons ensuite essayé de représenter la variation de l'énergie de liaison pour chaque A impair par une parabole; mais devant les difficultés rencontrées fréquemment pour situer sur une seule parabole tous les radioéléments A connus, nous avons introduit une structure fine des paraboles A impair : les noyaux N impair et Z impair se situant sur des paraboles parallèles distantes de ε_A. Cet effet a déjà été signalé par Glueckauf [5], Kohmann [6] et Suess [7] à partir de considérations différentes. Ces modifications à la loi parabolique déduite du modèle statistique, imposées par la structure nucléaire, permettent pour les noyaux impairs d'obtenir un meilleur accord. Toutefois,

il n'est pas possible de trouver une loi régulière pour les noyaux pairs, ceci est dû en partie aux variations irrégulières de l'énergie de liaison d'une paire de nucléons dans l'état de spin singulet et triplet en fonction des états d'espace dans lesquels se trouvent ces nucléons.

Au moment de publier les résultats de ce travail, nous avons reçu de Coryell, un rapport préliminaire [8] de son étude sur le même sujet dont nous le remercions vivement. Nous avons pu ainsi comparer dans cet article nos valeurs de Z_A et des paramètres B_A, ε_A, δ_A avec celles indiquées par Coryell.

Une conclusion semble s'imposer : la formule de Bethe-Weizsäcker, déduite du modèle uniforme statistique, même modifiée pour tenir compte de la structure nucléaire en couches, ne permet pas de prévoir les masses nucléaires et de déterminer avec certitude les variations de ces masses en fonction du nombre de nucléons. En fait, les différents paramètres Z_A, B_A, ε_A et δ_A sont des grandeurs indirectement reliées à l'énergie de liaison des nucléons dans leurs différents états quantiques; l'analyse empirique de la variation de ces paramètres est donc difficile à effectuer et risque même d'être assez artificielle étant donnée leur dépendance mutuelle. La véritable grandeur à analyser semble être l'énergie de liaison du dernier nucléon ou de la dernière paire de nucléons qui doit être étudiée en relation avec leur état quantique; ceci nécessite l'étude de bilans d'énergie faisant intervenir non seulement la désintégration β, mais les réactions nucléaires.

2. **La surface d'énergie.** — A. MODÈLE STATISTIQUE. — La formule de Bethe-Weizsäcker [9], [10], [11], [12], [19] est déduite essentiellement d'un modèle considérant une répartition uniforme des protons et des neutrons, et tenant compte des faits élémentaires sur les forces nucléaires : saturation des forces entre deux nucléons, principe de Kemmer, diminution relative de l'énergie de liaison quand le nombre N de neutrons augmente. On peut écrire cette formule donnant l'énergie de liaison d'un noyau (A, Z) sous la forme :

$$E \equiv M(A, Z) - [AM_n - Z(M_n - M_p)] = -\alpha A + \beta\frac{(A-2Z)^2}{A} + \gamma A^{\frac{2}{3}} + k\frac{Z(Z-1)}{A^{\frac{1}{3}}}. \quad (1)$$

On peut utiliser pour $M(A, Z)$ la masse atomique ou nucléaire; dans cet article, on utilise la masse nucléaire, c'est-à-dire la masse atomique, moins celle des électrons périphériques (en négligeant leur énergie de liaison).

Les paramètres α, β, γ peuvent être déterminés approximativement à partir des données expérimentales [13], [14]; le coefficient k du terme de répulsion coulombienne s'écrit, en supposant une répartition uniforme des protons :

$$k = \frac{3}{5}\frac{e^2}{r_0} = 0{,}62\ \text{MeV}$$

en prenant

$$r_0 = 1{,}40 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}.$$

Bohr et Wheeler ont utilisé la formule semi-empirique de Bethe-Weizsäcker pour évaluer l'énergie totale d'émission β^- et l'ont mise sous la forme équivalente suivante :

$$M(A, Z) \equiv M(A, Z_A) + \frac{1}{2}B_A(Z - Z_A)^2, \quad (2)$$

avec

$$B_A \equiv \frac{8\beta}{A} + \frac{2k}{A^{\frac{1}{3}}} \equiv \frac{8\beta}{A} + C \quad (3)$$

exprimant que les points représentant les masses (ou les énergies de liaison) des noyaux de même A sont situés sur la parabole définie par Z_A et B_A; $M(A, Z_A)$ étant la masse nucléaire de l'isobare de charge Z_A correspondant à la plus grande stabilité. Il faut remarquer que la valeur obtenue pour Z_A est différente suivant que l'on utilise les masses atomiques ou nucléaires; la différence

$$Z_A^n - Z_A^{at} = \frac{mc^2}{B_A} \quad \text{(voir tableau I)}$$

A partir de la formule (2), l'énergie totale d'émission β d'un noyau de charge Z, s'écrit pour les noyaux de A impair :

$$E = B_A\left(Z_A - Z - \frac{1}{2}\right). \quad (4)$$

Dans le cas des noyaux de A pair, cette formule ne convient plus, même en première approximation : il est nécessaire d'introduire le paramètre δ_A pour rendre compte de la différence d'énergie de liaison entre Z pair et Z impair. Les noyaux pair-pair se trouvent alors sur une parabole et les noyaux impair-impair sur une autre parabole parallèle (même valeur de Z_A et B_A), mais déplacée vers les énergies de liaison plus petites de la quantité δ_A; on peut ajouter par raison de symétrie entre N et Z [12], un terme $\pm\frac{\delta_A}{2}$ à la formule (2) avec le signe + pour les noyaux impair-impair et le signe — pour les noyaux pair-pair. Ceci conduit pour les noyaux pair-pair à une énergie de liaison maximum : tous les nucléons forment alors des paires symétriques d'espace à spins opposés. Cet effet est d'autant plus petit que A est plus grand. Tenant compte de la faible portée des forces nucléaires et d'une répartition uniforme des nucléons, Fermi a estimé [13] que δ_A varierait comme $\frac{\delta}{A^{\frac{3}{4}}}$, δ étant une constante.

TABLEAU I.

Les segments de droite du paramètre Z_A.

Couches.				Coryell (1952).			$\frac{\delta Z^n_A}{\delta_A}$.	
N.	Z.	A.	Z_A.	Z^n_A.	Z^{at}_A.	Δ unités 0,05.	Présente étude.	Coryell.
		30	14,35	14,34	14,25	–	0,45	0,45
		38	17,95	17,97	17,85	–		
$N >$ 20		36	17,45	17,2	17,1	+ 5	$\simeq$ 0,44	0,45₅
		42	20,05	19,93	19,8	+ 2		
	$Z >$ 20	40	18,70	18,67	18,55	–	0,44	0,41
		54	24,80	24,36	24,2	+ 9		
$N >$ 28		52	24,15	24,26	24,1	— 2	0,44	0,42
		63	29,0	28,89	28,7	+ 2		
	$Z >$ 28	60	27,45	27,2₈	27,1	+ 3	0,38₅	0,40₅
		74	–	32,9₆	32,75	–		
		74	–	32,97	32,75	–		0,38₅
		90	39,0	39,15	38,9	— 3		
$N >$ 50		86	38,55	38,45	38,2	+ 2	0,39	0,40
		111	48,35	–	–	–		
$N >$ 64		111	48,60	–	–	–	0,40	
		120	52,20	52,04	51,7	+ 3		
	$Z >$ 50	120	51,0	50,73	50,4	+ 5	0,33	0,35
		140	57,65	57,78	57,4	— 3		
$N >$ 82		136	57,85	57,78	57,4	+ 1	0,35₅	0,35₅
		156	65,0	64,92	64,5	+ 2		
	$Z >$ 64	156	64,30	64,40	64,0	— 2	0,36	0,37
		180	73,0	73,28	72,8	— 6		
$N >$ 100		180	73,30	73,79	73,3₅	— 10	0,36₅	0,32₅
		205	82,40	81,94	81,5	+ 9		
	$Z >$ 82	200	79,20	79,64	79,2	— 9	0,365	0,32
		210	82,85	82,84	82,4	–		
$N >$ 126		210	84,05	83,99	83,55	+ 1	0,36	0,35
		245	96,70	96,34	95,9	+ 7		

N. B. — Coryell utilisant les masses atomiques, la valeur obtenue pour Z^{at}_A diffère de Z^n_A obtenue à partir des masses nucléaires dans le présent travail. En négligeant l'effet de $\varepsilon_A = \pi - \nu$, la différence entre ces deux valeurs est $Z^{at}_A - Z^n_A = -\frac{mc^2}{B_A}$, c'est ce que nous avons utilisé pour calculer Z^n_A (colonne 5) à partir des résultats de Coryell [8].

La colonne 7 indique la quantité à ajouter aux valeurs de Coryell pour obtenir les nôtres.

Il faut bien noter que la relation théorique (2) permet seulement d'obtenir une allure générale de l'énergie de liaison et de sa variation. La comparaison détaillée de la loi parabolique (2) avec, par exemple, les énergies de désintégration β nécessite de déterminer d'une façon purement empirique [1], [14], [19] les paramètres Z_A, B_A et δ_A qui s'écartent alors notablement des valeurs théoriques; la loi parabolique perd alors son soutien théorique et tend à devenir une simple hypothèse de travail. En outre, la détermination de ces paramètres ne peut être réalisée avec précision, ce qui rend difficile la détermination quantitative des énergies β.

B. EFFET DE LA STRUCTURE EN COUCHES. — L'énergie de liaison du dernier nucléon augmentant quand la couche se remplit et subissant une brusque diminution au passage vers la couche suivante, il doit en résulter une brusque discontinuité dans l'expression de la masse nucléaire [form. (2)], donc dans la valeur des paramètres Z_A et B_A qui la définissent. On peut alors penser que les irrégularités observées pour les valeurs des paramètres, en particulier de Z_A, sont un effet des couches nucléaires. M. G. Mayer [15] l'avait suggéré en 1948 et Coryell et Brightsen [2], [3] l'ont formulé de façon plus précise en 1951.

Nous avons repris systématiquement la détermi-

nation empirique des paramètres Z_A, B_A, δ_A en tenant compte de l'effet des couches et des données

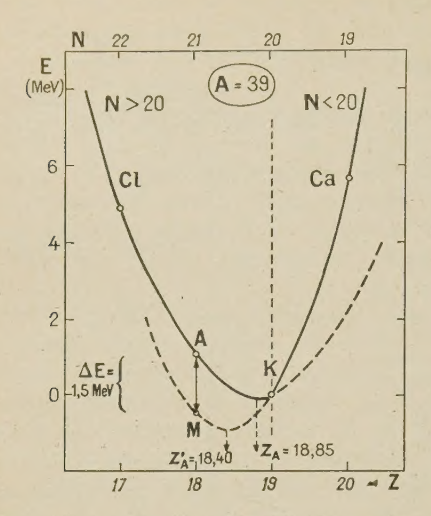


Fig. 1. — Effet de la discontinuité $N = 20$ sur la loi parabolique $A = 39$: $\Delta Z_A = 0{,}45$. Le 21ᵉ neutron, situé sur $f_{\frac{7}{2}}$ (^{39}A) est moins lié, relativement aux précédents sur $d_{\frac{3}{2}}$, d'environ $\Delta E = 1{,}5$ MeV.

récentes sur les énergies β; c'est le résultat de cette étude que nous présentons maintenant.

Pour effectuer cette analyse, on conserve la loi parabolique (2) comme hypothèse de travail; les masses des noyaux de A impair se trouvent encore en première approximation sur une seule parabole,

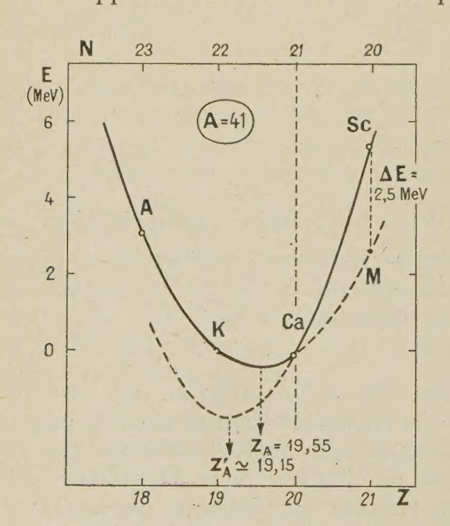


Fig. 2. — Effet de la discontinuité $Z = 20$ sur la loi parabolique $A = 41$: $\Delta Z_A = -0{,}40$. Le 21ᵉ proton, situé sur $f_{\frac{7}{2}}$ (^{41}Sc) est moins lié, relativement aux précédents sur $d_{\frac{3}{2}}$, d'environ $\Delta E = 2{,}5$ MeV.

mais seulement en dehors des discontinuités en neutrons ou en protons; au contraire, dans le cas d'une discontinuité, les masses sont situées sur deux paraboles. On a représenté sur la figure 1 le passage de la couche $N = 20$ pour $A = 39$. D'après les données expérimentales, les points Cl, A, K et Ca ne peuvent se trouver sur la même parabole ($N \leq 20$); pour $N \geq 20$, les masses sont relativement plus grandes et se situent sur une deuxième parabole Par exemple, le 21ᵉ neutron de ^{39}A est moins lié que les neutrons précédents, son énergie de liaison diminue brusquement de $\Delta E \simeq 1{,}5$ MeV et la masse de ^{39}A se trouve relevée à partir du point M de la même quantité. Les points se situent sur les branches intérieures des deux paraboles et il en résulte une brusque discontinuité pour $Z_A(\Delta Z_A \simeq 0{,}45)$. Le passage d'une couche de protons produit un effet comparable : par exemple $Z = 20$ pour $A = 41$ (*fig.* 2).

Plus généralement (*fig.* 3), quand une couche

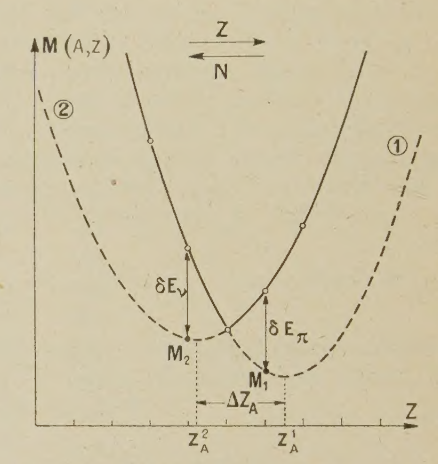


Fig. 3. — Effet de la structure nucléaire sur la surface d'énergie.

Discontinuité en protons :

$$\delta E_\pi = B_A \mid \Delta Z_A \mid + \Delta B_A\left(Z'_A - Z - \frac{1}{2}\right).$$

Discontinuité en neutrons :

$$\delta E_\nu = B_A \mid \Delta Z_A \mid + \Delta B_A\left(Z'_A - Z - \frac{1}{2}\right).$$

Z_A, B_A avant la discontinuité; Z'_A, B'_A après la discontinuité;

$$\Delta B_A = B'_A - B_A.$$

est remplie, le premier nucléon occupant la couche suivante est relativement moins lié de la quantité δE_π ou δE_ν pour un proton ou un neutron; les points se situent sur les branches intérieures des paraboles pour une discontinuité en N, on voit tout de suite sur la figure que Z_A augmente de Z_2 à Z_1; au contraire, pour une discontinuité en Z, Z_A diminue de Z_1 à Z_2.

En analysant de cette manière les énergies β des noyaux de A impair, on peut arriver à faire disparaître les principales irrégularités de la courbe $Z_A = f(A)$ au voisinage des nombres « magiques ». Toutefois, en dehors des discontinuités, la courbe

de Z_A présente encore de brusques sinuosités et, en outre, la loi parabolique elle-même se trouve souvent en défaut. On a ainsi été amené, pour éliminer ces sinuosités, à utiliser pour A impair, deux paraboles parallèles ayant les mêmes valeurs de Z_A et B_A, une pour Z impair et une pour N impair. Cette « structure fine » introduit un paramètre supplémentaire ε_A représentant l'espacement entre les deux paraboles, ε_A étant positif si la courbe pour Z impair est au-dessus de celle pour N impair. L'exemple des noyaux $A = 95$ (*fig.* 6) est très net : les cinq points expérimentaux connus permettent sans ambiguïté d'affirmer que la loi parabolique n'est pas valable; par contre on

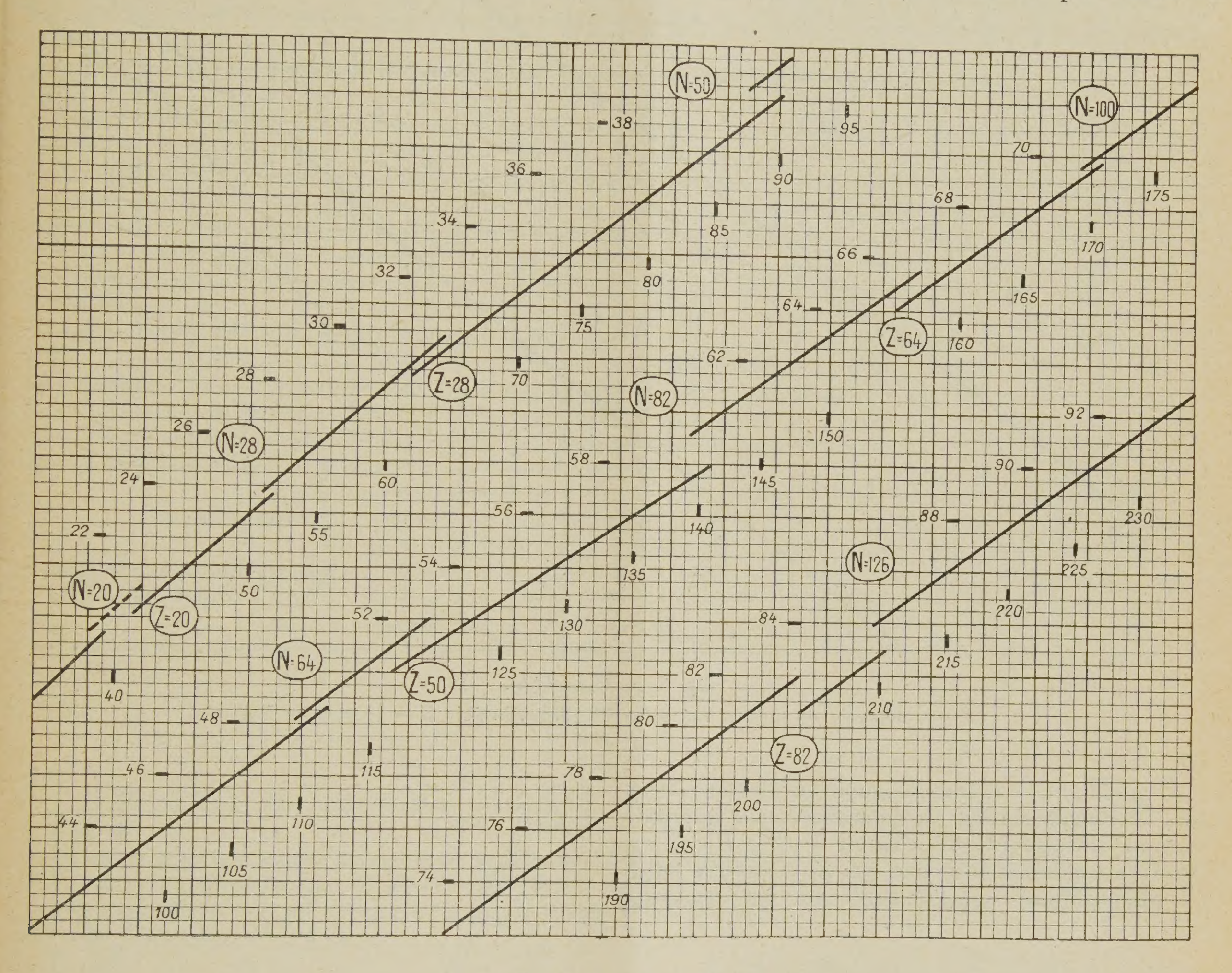


Fig. 4. — $Z_A = f(A)$.

Les discontinuités de Z_A apparaissent nettement à l'endroit des couches nucléaires.

peut, en première approximation, les situer sur deux paraboles distantes de $\varepsilon_A \simeq 0{,}45$ MeV. La même situation se produit pour $A = 97$ (*fig.* 7) : on trouve $\varepsilon_A \simeq 0{,}35$ MeV. Cette façon de procéder, qui n'est vraisemblablement pas la seule, a l'avantage d'être simple; elle a été généralisée pour toutes les valeurs de A et permet d'obtenir pour Z_A, B_A et ε_A des variations assez régulières.

3. **Détermination des paramètres** Z_A, B_A, ε_A, δ_A. — L'énergie totale émise lors d'une transition peut alors se mettre sous la forme :

$$E = B_A\left(Z_A - Z - \frac{1}{2}\right)\left\{\begin{array}{lll} +\,\varepsilon_A & Z \text{ impair} & \multirow{2}{*}{} \\ -\,\varepsilon_A & N \text{ impair} & A \text{ impair}; \\ +\,\delta_A & N \text{ et } Z \text{ impairs} & \\ -\,\delta_A & N \text{ et } Z \text{ pairs} & A \text{ pair.} \end{array}\right. \qquad (5)$$

La masse considérée étant celle du noyau, Z étant le nombre atomique du noyau initial. Cette formule (5) est valable pour toute transition si l'on prend Z_A et Z positifs pour l'émission β^-, Z_A et Z négatifs pour l'émission β^+ ou la capture.

Fig. 5. — $Z_A = f(A)$.
Étude détaillée $60 < A < 124$ entre les discontinuités $Z = 28$ et $Z = 50$.

A. *A* IMPAIR. — L'analyse empirique des énergies β pour *A* impair permet de déterminer, par approximations successives, les valeurs de Z_A, B_A et ε_A. On a été conduit à admettre que Z_A se trouve entre les discontinuités sensiblement sur des segments

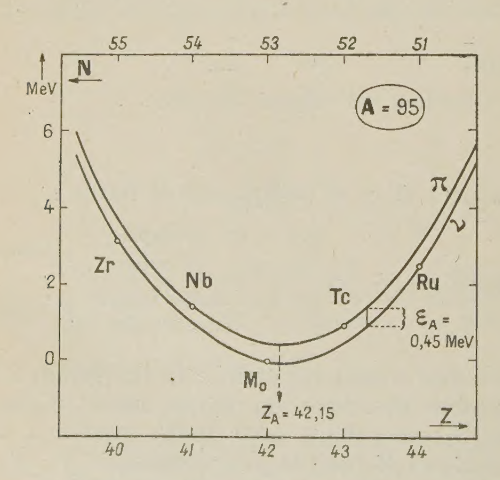


Fig. 6. — Structure fine de la loi parabolique pour $A = 95$.

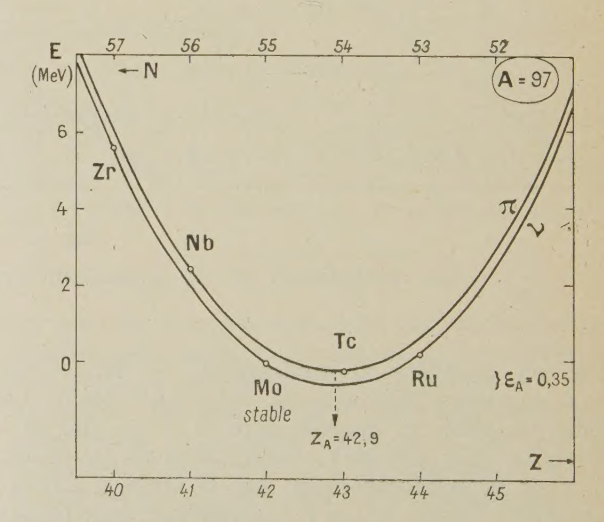


Fig. 7. — Structure fine de la loi parabolique pour $A = 97$: anomalie de l'instabilité du ^{97}Tc. Bien que la valeur de Z_A soit voisine de 43, le corps stable n'est pas $_{43}$Tc, mais $_{42}$Mo; Tc se trouvant sur la parabole supérieure est moins lié d'environ $\varepsilon_A \simeq 0{,}35$ MeV par rapport à Mo et Ru : la masse de Tc est ainsi suffisamment relevée pour produire l'instabilité de Tc vers Mo par capture *K*.

de droite et l'on obtient ainsi des valeurs assez régulières pour B_A et ε_A, le passage d'une couche produisant de brusques variations de Z_A et un effet notable sur B_A et ε_A.

Étude de Z_A. — On a reproduit sur la figure 4 la courbe $Z_A = f(A)$ dans son ensemble, et sur la figure 5 l'étude plus détaillée de la partie $60 < A < 124$ entre les couches de protons $Z = 28$ et $Z = 50$. On voit que les résultats obtenus pour Z_A donnent des valeurs assez régulières.

Le tableau I indique les valeurs obtenues pour les segments de droite Z_A et on les compare avec celles données par Coryell [8]. Le tableau II montre

TABLEAU II.

Influence des couches sur l'énergie de liaison du dernier nucléon.

Couches *N.*	Couches *Z.*	*A.*	Z_A^n.	$\lvert \Delta Z_A \rvert$.	B_A (MeV.)	$B_A \lvert \Delta Z_A \rvert$ (MeV).	ΔE (1) (MeV).
20		39	18,40	0,45	5,1		1,5
			18,85		2,75		
	20	41	19,55	0,40	2,9		2,5
			19,15		$\simeq$ 4		
28		51	23,50	0,20	2,35	0,47	$\simeq$ 0,1
			23,70				
	28	61	28,10	0,25	3,2	0,8	0,4
			27,85		3,1		
50		89	38,65	1,10	2,75	3,0	1,5
			39,75		2,0		
64		111	48,30	0,35	1,6	0,55	$\simeq$ 0,1
			48,65		1,3		
	50	120	52,20	1,20	1,3	1,55	$\simeq$ 1,0
			51,0				
82		141	58,0	1,65	1,5	2,5	1,90
			59,65		1,3		
	64	155	64,65	0,70	1,05	0,73	$<$ 1,0 (2)
			63,95		1,6		
100 (3)		171	69,75	0,20	1,4	0,30	$\simeq$ 0,1
			69,95				
	82	207	83,10	1,35	1,25	1,60	1,65
			81,75				
126		209	82,5	1,2	1,2	1,44	1,45
			83,7		1,1		

(1) Valeur empirique déduite des paraboles correspondant à chaque discontinuité.

(2) Valeur déduite de l'énergie de désintégration du ^{155}Tb($\simeq$ 0,8 MeV) qui est incertaine.

(3) La sous-couche $N = 100$ n'est pas certaine, elle correspondrait d'ailleurs à $\Delta E \simeq 100$ keV. Toutefois, elle apparaît nettement dans l'étude du paramètre ε_A.

les écarts $\lvert \Delta Z_A \rvert$ pour les discontinuités en neutrons et en protons et la variation ΔE de l'énergie de liaison du dernier nucléon lors du passage d'une couche; on l'a comparée à la valeur $B_A \lvert \Delta Z_A \rvert$ utilisée par Coryell qui est précisément égale à ΔE lorsque B_A ne change pas lors de la traversée et lorsqu'on néglige ε_A. On voit que ΔE est important seulement pour les couches de 20, 50, 82 ou 126 nucléons, tandis que pour les sous-couches de 28, 64 et 100 nucléons, la variation de l'énergie du dernier nucléon semble être de quelques centaines de keV; cette différence importante entre couches et sous-couches apparaît moins nettement avec la quantité $B_A \lvert \Delta Z_A \rvert$. La sous-couche 34 nucléons signalée par Coryell n'apparaît pas dans notre analyse, par contre $N = 100$ que nous avons introduite n'est pas indiquée dans le travail de Coryell.

Étude de B_A. — Pour A donné, trois transitions β bien connues sont nécessaires pour déterminer Z_A, B_A, ε_A d'une manière univoque. Cette condition n'étant pas réalisée dans de nombreux cas, on a parfois été amené à ajuster de proche en proche les valeurs de B_A et ε_A afin d'obtenir un segment de droite représentatif de Z_A. On a ainsi obtenu les fonctions B_A et ε_A représentées figure 8 sur lesquelles l'effet des couches nucléaires est en général assez net. Il est à noter que les points de B_A se placent de part et d'autre de la courbe semi-empirique de

Bohr-Wheeler qui, dans l'ensemble, représente bien la valeur moyenne de B_A; signalons que dans son étude, Coryell [8] obtient des valeurs de B_A qui se placent sur la courbe de Bohr et Wheeler sans effet sensible des couches nucléaires.

Étude de ε_A. — La grandeur ε_A a déjà été introduite dans des études antérieures. Glueckauf [5] a montré, à partir des énergies des transitions α et β pour les noyaux lourds, que l'énergie de liaison d'une paire de protons dépassait celle d'une paire de

Fig. 8. — Influence des couches nucléaires sur les paramètres B_A et ε_A.

neutrons; la distance entre les deux surfaces d'énergie, d'environ 200 keV, correspond précisément à la valeur trouvée dans notre étude pour $N > 126$ (*fig.* 8). En outre, Kohman [6] constate que le nombre de noyaux A impair stables à l'émission β est plus grand pour Z pair que pour N pair; cet effet suggère d'ajouter le paramètre ε_A à la loi parabolique pour expliquer la stabilité plus grande des noyaux A impair, Z pair. Enfin, Suess [7], [17] précise en particulier l'idée de Kowarski [16] pour expliquer l'absence des éléments stables $Z=43$ (Tc); $Z = 61$ (Pm) après les discontinuités $N = 50$ et $N=82$; une valeur de $\varepsilon_A \simeq 0,6$ MeV (après $N=50$) et $\varepsilon_A \simeq 0,7$ MeV (après $N = 82$) permet d'interpréter ces anomalies.

Dans l'étude empirique actuelle, on introduit systématiquement ε_A, les résultats obtenus sont indiqués figure 8 et il semble possible d'en dégager les points suivants :

1° ε_A est, en général, positif et de l'ordre de quelques centaines de keV, indiquant que les noyaux Z impair se trouvent sur une surface d'énergie légèrement au-dessus de celle pour les noyaux N impair;

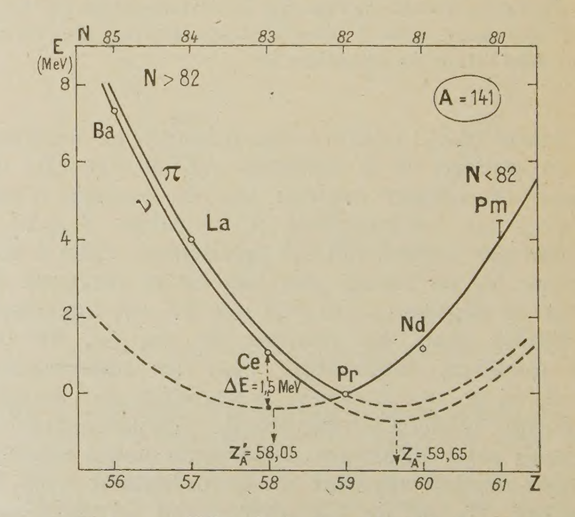


Fig. 9. — Effet de la discontinuité $N = 82$ sur la loi parabolique pour $A = 141$.

2° Cet effet diminue, ε_A tendant vers zéro, à la fin d'une couche de neutrons;

3° Au début d'une couche de neutrons, ε_A a tendance à augmenter. On indique (*fig.* 9) le passage de la couche $N = 82$ pour $A = 141$;

4° Au début d'une couche de protons, ε_A a tendance à diminuer et est même négatif. On montre (*fig.* 10) pour $A = 65$, un tel exemple de $\varepsilon_A < 0$;

5° Au cours du remplissage d'une couche de protons, ε_A augmente, devient positif pour s'annuler à la couche de neutrons suivante; remarquons que l'effet de la couche de protons $Z = 82$ est masqué par celui de la couche $N = 126$.

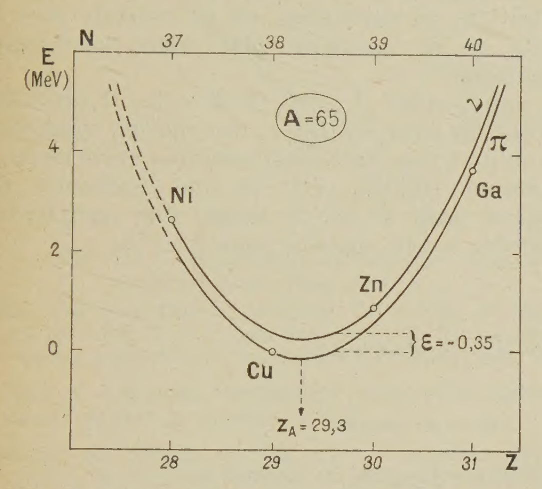


Fig. 10. — Structure fine de la loi parabolique pour $A = 65$. On remarque la valeur négative du paramètre ε_A après la discontinuité $Z = 28$.

On a utilisé pour ^{65}Ga la valeur $W_0^+ = 2{,}4$ MeV (Communication faite à la Conférence d'Amsterdam, sept. 1952, par A.H.W. Aten).

Une indication importante sur ε_A peut être obtenue en étudiant $A = 47$; la valeur anormalement élevée de $\varepsilon_A \simeq 0{,}35$ MeV pour cette région est à rapprocher de la nature différente des transitions $^{47}Sc \rightarrow {}^{47}Ti$ et $^{47}V \rightarrow {}^{47}Ti$ au point de vue de la variation de l'énergie de liaison des noyaux. Ces deux transitions sont permises $\left(f_{\frac{7}{2}} \rightarrow f_{\frac{7}{2}}\right)$, mais la transition ^{47}Sc ($fT = 2{,}4.10^5$) est accompagnée d'une variation dans l'énergie de liaison nucléaire $\Delta E = 6{,}5$ MeV, tandis que pour la seconde, ^{47}V ($fT = 2.10^4$), $\Delta E = 3{,}6$ MeV seulement; en effet, la transformation d'un neutron en proton (désintégration β^- du ^{47}Sc) aboutit à la formation d'une particule α (ou mieux d'un groupe α) dans une case $f_{\frac{7}{2}}$, tandis que la transformation d'un proton en neutron (désintégration β^+ du ^{47}V) ne change pas le nombre de groupes α dans la sous-couche $f_{\frac{7}{2}}$. Il est donc raisonnable de penser que la loi parabolique ne peut simplement s'appliquer pour $A = 47$; introduire le paramètre ε_A semble, en outre, assez artificiel; dans ce cas, la valeur $\varepsilon_A = 0{,}35$ MeV que l'on trouve ne paraît donc pas avoir grande signification. L'analyse de cet exemple $A = 47$, permet de se rendre compte de la difficulté qui existe dans la comparaison des résultats d'une étude *statistique* avec la structure de noyaux *individuels*; en outre, cet exemple indique que la formation de groupes α a vraisemblablement une influence, soit sur les valeurs du paramètre δ_A(A impair) soit sur celles du paramètre ε_A (A pair).

Dans l'interprétation du paramètre ε_A, on suppose habituellement [5], [6], [7] qu'il faut la rechercher dans la variation de l'énergie de liaison d'une paire de protons et d'une paire de neutrons. On va essayer de préciser davantage cette notion. Dans le cas général, ε_A est positif, les noyaux Z pair, N impair étant plus liés que les noyaux N pair, Z impair; on peut supposer que cet effet provient d'une énergie de liaison plus grande pour une paire de protons que pour une paire de neutrons. Toutefois, cette différence a probablement une cause plus complexe : on remarque, en effet, pour $N > Z$, qu'une paire de protons est toujours liée à une paire de neutrons dans le même état d'espace pour former un groupe α, analogue à une particule α, dont l'énergie de liaison est, en général, plus grande que la somme des énergies de liaison des paires de neutrons et de protons séparément. Lorsqu'on remplace une paire de neutrons par une paire de protons, l'énergie totale de répulsion devrait diminuer suivant le terme $\beta\,\frac{(N-Z)^2}{A}$ de la loi statistique; les écarts par rapport à cette loi, représentés en partie par ε_A pour A impair, permettent seulement d'atteindre les écarts par rapport à la valeur moyenne de l'énergie de liaison donnée précisément par le terme précédent $\beta\,\frac{(N-Z)^2}{A}$. Au passage d'une couche en protons, l'énergie d'un groupe α diminuerait et il en serait de même pour ε_A; au contraire, au passage d'une couche en neutrons, l'énergie d'une paire de neutrons diminue alors que celle des groupes α dans les niveaux plus profonds ne varie sensiblement pas : il en résulte un effet inverse sur ε_A qui peut devenir négatif.

Indiquons, en outre, que l'interprétation de ε_A peut être recherchée aussi, tout au moins partiellement, dans la variation de l'énergie de liaison de la fraction impair (Z ou N impair); la fraction Z impair est formée généralement d'un proton et d'une paire de neutrons dans le même état d'espace (n, j, m), tandis que la fraction N impair est seulement formée d'un seul neutron (n', j', m') par suite du principe d'exclusion de Pauli.

En résumé, la régularité assez bonne pour les courbes Z_A, B_A et ε_A permet donc de penser que la méthode suivie pour analyser les énergies des tran-

sitions β présente une nette amélioration sur la simple loi parabolique déduite du modèle statistique; les prévisions que l'on pourra effectuer seront donc certainement meilleures. En outre, cette méthode permet d'obtenir une classification des noyaux. Toutefois, il apparaît nettement qu'une étude de l'énergie de liaison du dernier nucléon et de la dernière paire de nucléons permettrait une analyse plus précise et plus directe de la structure des noyaux individuels.

Remarque. — La détermination des paramètres Z_A, B_A, ε_A, δ_A perd sa signification pour $A \leq 30$; en effet, la plupart des transitions ont alors lieu entre noyaux miroirs. Pour ces noyaux, l'énergie de liaison est égale à l'énergie coulombienne et le terme

$$B_A = \frac{8\beta}{A} + C$$

se réduit à

$$B_A = C = \frac{2k}{A^{\frac{1}{3}}},$$

le terme proprement nucléaire $\frac{8\beta}{A}$ s'annulant. L'énergie de désintégration β se met alors sous la forme :

$$E = \frac{2k}{A^{\frac{1}{3}}}(Z-1) - m$$

(m étant la différence de masse neutron-proton) et devient différente du terme habituel

$$E = B_A(Z - Z_A - 0,5).$$

Les paramètres B_A et Z_A obtenus en utilisant toutefois cette dernière formule perdent donc toute signification; en particulier, on ne constate plus la linéarité de Z_A qui n'est plus même localement proportionnel à A.

En outre, entre $A = 30$ et $A = 40$, il est difficile d'obtenir pour Z_A, B_A, ε_A des valeurs régulières, parce qu'il n'existe que trois transitions entre noyaux non miroirs (tableau III) et que l'existence de groupes α dans 33 et 37 donne une irrégularité comparable à celle signalée pour $A = 47$.

Tableau III.

Transitions non-miroirs situées entre $A = 30$ et $A = 40$.

Transitions.		ε_0. (MeV).	ΔE (MeV).	Schéma de structure.	$f_0 T$.
^{33}P (β−) ^{33}S	$d_{\frac{3}{2}} \rightarrow d_{\frac{3}{2}}$	0,27	− 4,9	$d_{3/2}$, $s_{1/2}$ → $d_{3/2}$, $s_{1/2}$ α	$1,6.10^5$
^{35}S (β−) ^{35}Cl	$d_{\frac{3}{2}} \rightarrow d_{\frac{3}{2}}$	0,17	− 5,1	$d_{3/2}$ → $d_{3/2}$	$1,03.10^5$
^{37}A (K) ^{37}Cl	$d_{\frac{3}{2}} \rightarrow d_{\frac{3}{2}}$	0,33	− 4,7	$d_{3/2}$ α → $d_{3/2}$	$1,12.10^5$

N. B. — ε_0 est l'énergie totale de la transition; ΔE représente la variation de l'énergie de liaison d'origine nucléaire. Dans les schémas de structure, [symbole] désigne un neutron avec le spin en haut, [symbole] un proton et —α— est équivalent à [symbole].

B. A pair : étude du paramètre δ_A. — La détermination de Z_A, B_A, δ_A nécessite aussi de bien connaître trois transitions β situées en dehors d'une discontinuité; on en connaît seulement quelques cas et les valeurs de Z_A, B_A ainsi obtenues sont en très bon accord avec celles déduites de l'étude des noyaux A impair; par exemple (*fig.* 5), dans la partie $60 < A < 124$, il n'a été possible de déterminer complètement Z_A et B_A que pour $A = 72$ et 78. Aussi, dans le cas général, on suppose connus B_A et Z_A à partir de l'étude des noyaux A impair et l'on en déduit δ_A; les valeurs ainsi obtenues sont montrées figure 10. On voit qu'il est très difficile de trouver des lois régulières pour représenter les variations du paramètre δ_A. On peut toutefois donner les indications suivantes :

1° On obtient des valeurs anormalement faibles près des couches : pour $A = 60$, $\delta_A \simeq 0,7$ MeV aussitôt après la couche 28 protons; pour $A = 90$, $\delta_A \simeq 0,7$ MeV avant la discontinuité $N = 50$ et $\delta_A \simeq 1,7$ MeV après la discontinuité, alors que la valeur moyenne dans cette région est $\delta_A \simeq 2,5$ MeV;

2° On est parfois obligé de dédoubler δ_A et de considérer une valeur nettement différente pour les transitions β^- et β^+ : δ_A^- est, en général, plus grand que δ_A^+, les valeurs δ_A^- et δ_A^+ étant associées respectivement à β^- et β^+. Cette distinction est surtout importante pour les noyaux $50 < A < 110$; en général $\delta_A^- - \delta_A^+ \leq 0,5$ MeV, sauf le cas anormal

de ^{76}Br pour lequel cette différence atteint 1,2 MeV provenant probablement d'une erreur dans le schéma de désintégration (γ en coïncidences avec β^+ de 3,5 MeV ?).

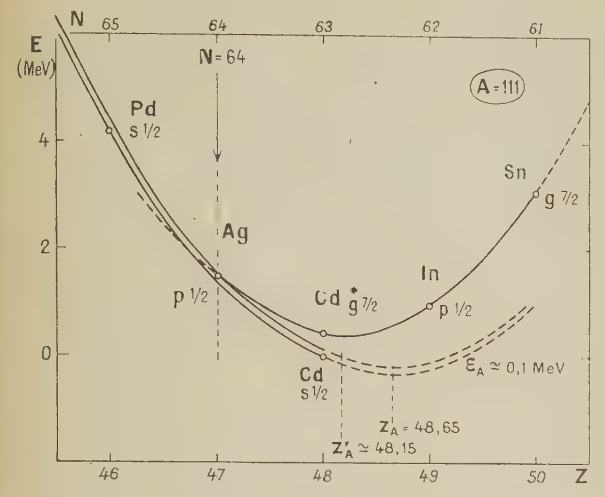


Fig. 11. — Influence de la structure nucléaire sur la loi parabolique pour $A = 111$.

Bien que possédant 63 neutrons, Cd semble se placer sur la parabole $N > 64$, car dans son état fondamental il se trouve dans un état $s_{\frac{1}{2}}$ analogue à Pd (65 neutrons). La parabole $N < 64$ passe sensiblement par le niveau excité de Cd dans un état $g_{\frac{7}{2}}$ analogue à Sn.

D'après les valeurs de Z_A, B_A, ε_A obtenues dans cette région, le ^{113}Cd est instable et émettrait des β^- d'énergie $W_0 \simeq 0{,}5$ MeV; ^{113}In serait alors stable contrairement aux résultats de S. G. Cohen (*Nature*, 1951, **167**, 771.).

3° Enfin, il existe une nette tendance pour obtenir des valeurs plus élevées au milieu d'une couche. Pour $A = 60$ (*fig.* 14), on dispose des transitions $\mathrm{Co} \xrightarrow{\beta^-} \mathrm{Ni}$ avant $Z = 28$ et $\mathrm{Cu} \xrightarrow{\beta^+} \mathrm{Ni}$ après $Z = 28$. Dans la première, $\delta_A = 2{,}9$ MeV, un neutron $f_{\frac{5}{2}}$ se transforme en un proton $f_{\frac{7}{2}}$ en changeant de couche pour former un groupe α sur $f_{\frac{7}{2}}$; au contraire, dans la seconde transition ($\delta_A \simeq 0{,}65$ MeV), un neutron $f_{\frac{5}{2}}$ se transforme en un proton $f_{\frac{5}{2}}$ dans la même sous-couche et sans formation d'un groupe α. La grande valeur de δ_A semble donc liée dans le premier cas, d'une part au changement de couche d'un nucléon ($f_{\frac{5}{2}} \to f_{\frac{7}{2}}$) et, d'autre part, à la formation d'un groupe α.

Pour $A = 90$ (*fig.* 15), on a un effet analogue : dans la transition β^+ $^{90}\mathrm{Nb} \to {}^{90}\mathrm{Zr}$, un proton $g_{\frac{9}{2}}$ se transforme en un neutron dans la même sous-couche et δ_A a une valeur particulièrement petite de 0,7 MeV; au contraire, pour $N > 50$, la transition β^- $\mathrm{Y} \to \mathrm{Zr}$ correspond au passage d'un neutron dans $d_{\frac{5}{2}}$ à un proton dans $g_{\frac{9}{2}}$ avec formation d'un groupe α et changement de couche ($N = 50$) : $\delta_A \simeq 1{,}7$ MeV dans ce cas.

Le paramètre δ_A a été introduit en 1939 par Bohr et Wheeler pour rendre compte des différences dans l'énergie de liaison des isobares pair-pair et impair-impair. Simultanément, Barkas [18] utilisait la même correction pour la formule de Wigner comparable à celle de Bethe-Weizsäcker. Cette correction était rendue nécessaire par la force d'interaction dépendant du spin; ces forces ne sont pas négligeables comme le montre, en effet, le

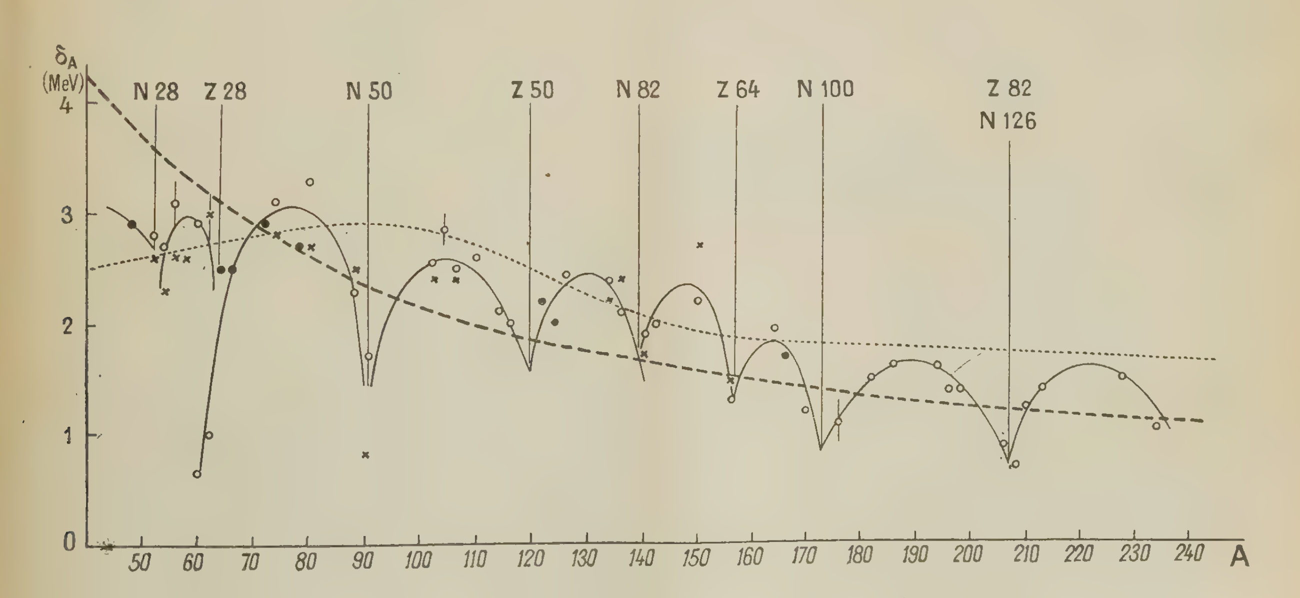


Fig. 12. — Influence des couches nucléaires sur δ_A.

— — — — — Courbe théorique de Fermi

$$\delta_A = \frac{67}{A^{\frac{3}{4}}} \text{ MeV} \quad [13];$$

.... Courbe donnée par Coryell [8];

× δ_A donné par une transition β^+;

o δ_A donné par une transition β^-;

● δ_A identique pour β^- et β^+.

tableau IV pour les couples isobares, du type $N - Z = 2$ et $N - Z = 0$. On a comparé ces résultats à celui du deutéron d'une part et à quelques

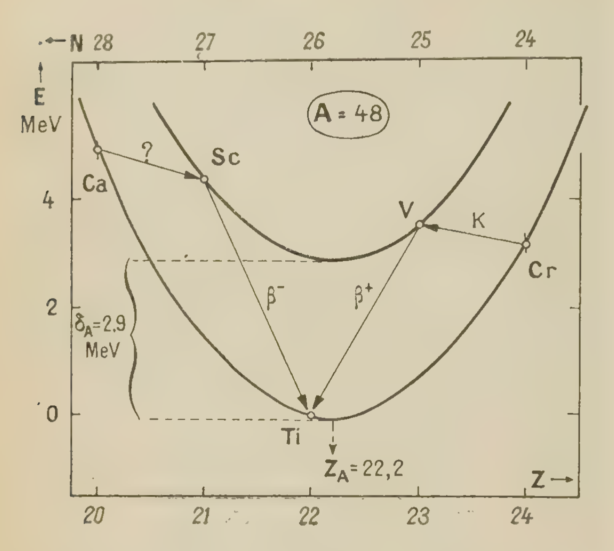


Fig. 13. — Paraboles $A = 48$.

Ces paraboles, tracées à partir des transitions Sc → Ti et V → Ti ne permettent pas de déterminer la position des points Ca et Cr avec une précision supérieure à ± 200 kV. La différence d'énergie

Ca — Sc = 0,6 ± 0,2 MeV

ne permet pas de préciser la stabilité du Ca vis-à-vis du Sc

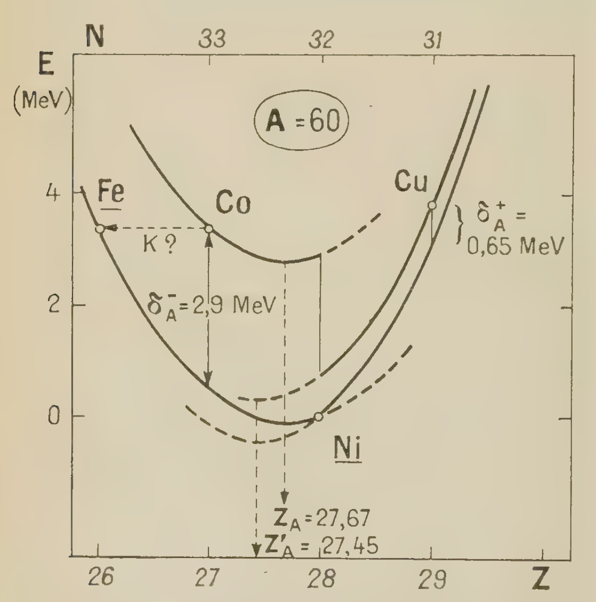


Fig. 14. — Effet de la discontinuité $Z = 28$ sur le paramètre δ_A pour $A = 60$.

transitions pour lesquelles l'effet de spin soit seul à intervenir.

Les valeurs de δ obtenues dans ce tableau représentent l'énergie de liaison totale (corrigée de l'effet statistique de répulsion coulombienne) et diffèrent donc de la valeur δ_A par le terme symétrique $\frac{\beta(N-Z)^2}{A}$. On peut donc dire, dans ce cas, que les valeurs de δ_A et surtout ses variations sont liées à la différence de l'énergie de liaison entre paires de nucléons dans l'état singulet ou triplet de spin; les états d'espace (n, l) étant les mêmes.

Plus généralement, il faut tenir compte du fait que les états d'espace ne sont pas identiques dans une paire isobare introduisant une diminution dans l'énergie de liaison d'une paire de nucléons

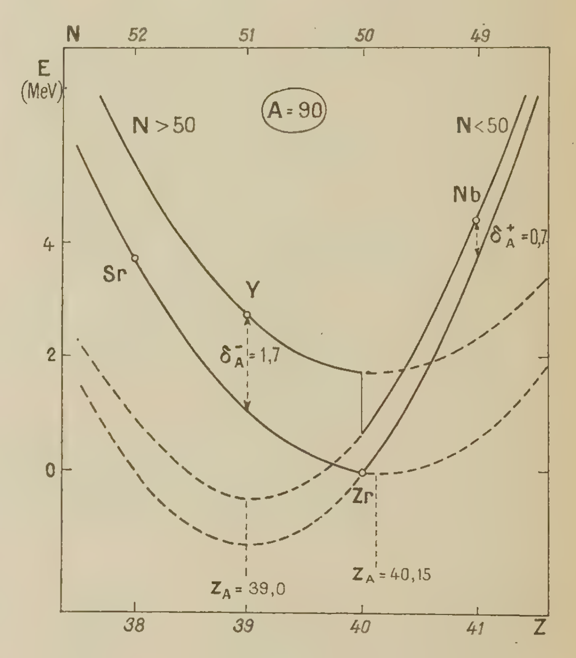


Fig. 15. — Effet de la discontinuité $N = 50$ sur le paramètre δ_A pour $A = 90$.

dans l'état triplet. La différence d'énergie entre paire symétrique [symbole] et antisymétrique d'espace, [symbole] représentée dans le terme δ_A, dépend donc étroitement des états d'espace des nucléons dans l'état triplet; ces états d'espace diffèrent à travers toute la classification des noyaux et parfois d'une paire isobare à une autre, il est donc normal d'observer une telle dispersion des valeurs de δ_A. Lorsqu'il n'y a pas changement de couche, les valeurs sont beaucoup moins dispersées, et la faible différence entre δ_A^- et δ_A^+ semble pouvoir être expliquée par la formation d'un groupe α; c'est ainsi que pour $A = 56$, la transition $Mn \xrightarrow{\beta^-} Fe$ correspond à $n\left(f_{\frac{5}{2}}\right) \rightarrow p\left(f_{\frac{7}{2}}\right)$ avec passage de la couche 28 et formation d'un groupe α et l'on a $\delta_A^- = 3,15$ MeV. Au contraire, la transition $Co \xrightarrow{\beta^-} Fe$

TABLEAU IV.

Variation de l'énergie de liaison nucléaire montrant la force d'interaction due au spin.

Paire isobare.	couche.	Configuration.	ε_0 (MeV).	ΔE (MeV).	ΔC (MeV).	δ (MeV).
${}^2_1\mathrm{D}^* - {}^2_1\mathrm{D}$	$1s$	${}^1S_0 - {}^3S_1$	–	–	–	$-2,25$
${}^6\mathrm{He} \to {}^6\mathrm{Li}$	$p_{\frac{3}{2}}$	${}^1S_0 - {}^3S_1$	4,0	$-2,7$	$-1,32$	$-4,0$
${}^{10}\mathrm{Be} \to {}^{10}\mathrm{B}$	$p_{\frac{3}{2}}$	${}^1S_0 - {}^3D_3$	1,06	$+0,23$	$-2,23$	$-2,0$
${}^{14}\mathrm{C} \to {}^{14}\mathrm{N}$	$p_{\frac{1}{2}}$	${}^1S_0 - {}^3D_1$	0,67	$+0,63$	$-2,99$	$-2,36$
${}^{18}\mathrm{O} \to {}^{18}\mathrm{F}$	$2s$	${}^1S_0 - {}^3S_1$	1,14	$+2,43$	$-3,63$	$-1,20$
${}^{22}\mathrm{Ne} \leftarrow {}^{22}\mathrm{Na}$	$d_{\frac{5}{2}}$	${}^1S_0 - {}^3D_3$	2,33	$+3,62$	$-4,29$	$-0,67$
${}^{26}\mathrm{Mg} \leftarrow {}^{26}\mathrm{Al}$	$d_{\frac{5}{2}}$	${}^1S_0 - ?$	3,50	$+4,8$	$-4,87$	$-0,07$
${}^{30}\mathrm{Si} \leftarrow {}^{30}\mathrm{P}$	$2s$	${}^1S_0 - {}^3S_1$	4,00	$+5,3$	$-5,41$	$-0,1$
${}^{34}\mathrm{S} \leftarrow {}^{34}\mathrm{Cl}$	$d_{\frac{3}{2}}$	${}^1S_0 - {}^3D_{2,3}$	5,10	$+6,4$	$-5,96$	$+0,44$
${}^{38}\mathrm{A} \leftarrow {}^{38}\mathrm{K}$	$d_{\frac{3}{2}}$	${}^1S_0 - {}^3D_{2,3}$	5,46	$+6,75$	$-6,43$	$+0,32$
${}^{44}\mathrm{Ca} \leftarrow {}^{44}\mathrm{Sc}$	$f_{\frac{7}{2}}$	${}^1S_0 - {}^3D_{2,3}$	3,13	$+4,42$	$-6,80$	$-2,38$
${}^{48}\mathrm{Ti} \leftarrow {}^{48}\mathrm{V}$	$f_{\frac{7}{2}}$	${}^1S_0 - {}^3G_{4,5}$	3,54	$+4,83$	$-7,27$	$-2,44$
${}^{60}\mathrm{Ni} \leftarrow {}^{60}\mathrm{Cu}$	$f_{\frac{5}{2}}$	${}^1S_0 - {}^3D_1$	3,85	$+5,14$	$-8,6$	$-3,46$
${}^{90}\mathrm{Zr} \leftarrow {}^{90}\mathrm{Nb}$	$g_{\frac{9}{2}}$	${}^1S_0 - ?$	4,44	$+5,73$	$-10,7$	$-4,97$

N. B. — On pose la variation δ d'énergie de liaison d'origine nucléaire pour l'émission β^- ou β^+ :

$$\boxed{\delta = \Delta C \mp m - \varepsilon_0} \qquad \text{et} \qquad \Delta E = \delta - \Delta C,$$

avec

$$m \equiv M_n - M_p = 1,293 \text{ MeV}$$

et ε_0 énergie totale de la transition. ΔC est calculé en supposant toujours une répartition uniforme des protons $|\Delta C| = \frac{kZ}{A^{\frac{1}{3}}}$.

Cette hypothèse est une première approximation; par exemple à la fin de la couche $1d\left(d_{\frac{3}{2}}\right)$, l'énergie de liaison augmente, et relativement le rayon nucléaire diminue; la valeur obtenue pour $|\Delta C|$ en prenant $R = r_0 A^{\frac{1}{3}}$ est certainement une limite inférieure, ce qui expliquerait en partie les valeurs anormales de $A = 26$ à $A = 38$.

correspond à $p\left(f_{\frac{7}{2}}\right) \to n\left(f_{\frac{5}{2}}\right)$ avec également passage de la couche 28, mais sans formation d'un groupe α, $\delta_A^+ = 2,55$ MeV donnant une différence $\delta_A^- - \delta_A^+ \simeq 0,5$ MeV.

4. Conclusion. — L'étude effectuée permet de classer les noyaux; pour chaque classe on peut définir une loi régulière représentant les variations de l'énergie de liaison et les paramètres qui définissent cette loi varient alors d'une façon monotone. Les discontinuités des valeurs de ces paramètres représentent l'effet des couches ou sous-couches nucléaires, l'influence de l'énergie de liaison d'une paire de nucléons (noyaux impair-impair) ou d'un groupe α. Toutefois, il faut bien remarquer qu'il est possible d'utiliser d'autres méthodes d'analyse que celle suivie par Coryell et nous-mêmes. En particulier, Aten et Wapstra [21], [22] à Amsterdam, considérant empiriquement que l'on peut représenter en première approximation les variations de l'énergie totale de liaison par une fonction continue, même au voisinage des couches nucléaires, ont utilisé une autre modification de la formule de Bethe-Weizsäcker; ces auteurs ajoutent à l'énergie de liaison un terme

$$E_i = \frac{A_i}{1 + \left(\dfrac{Z - Z_i}{W_i}\right)^2}$$

pour tenir compte de l'influence d'une couche de protons Z_i, et de même pour une couche de neutrons N_i on aurait un terme analogue. On obtient alors une loi continue pour représenter les variations de l'énergie de liaison, l'influence des couches Z_i, N_i étant représentée par les paramètres A_i, W_i. Cette méthode paraît plus complexe que celle utilisant une simple discontinuité dans l'énergie de liaison ainsi qu'une variation linéaire du paramètre Z_A; toutefois, il serait nécessaire pour connaître les renseignements précis qu'elle peut fournir, d'effectuer une analyse quantitative des énergies des transitions β en tenant compte

éventuellement, en outre, des différences entre les noyaux Z et N impair (paramètre ε_A) et entre les noyaux pair-pair ou impair-impair (paramètre δ_A).

En conclusion, la loi statistique de l'énergie de liaison, convenablement modifiée pour tenir compte de la structure nucléaire, reste encore très utile, à condition de la considérer comme une méthode d'analyse et de classification des noyaux; mais elle ne peut donner avec précision ni l'énergie totale de liaison des noyaux, ni même avec certitude la variation de cette énergie dans le cas A pair; toutefois cette variation semble pouvoir être obtenue dans le cas A impair avec une assez bonne précision de l'ordre de 200 keV.

Cette étude, entreprise à la demande du Professeur Irène Curie, continue l'étude qu'elle avait effectuée en 1945 [1]. Nous tenons à la remercier tout particulièrement de l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et des conseils qu'elle nous a donnés.

Manuscrit reçu le 19 janvier 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Curie I. — *J. Physique Rad.*, 1945, **6**, 209.
[2] Coryell C. D. — *Progress Report*, 31 mai 1951, p. 71 et 75), Laboratory of Nuclear Science, M. I. T.
[3] Coryell C. D., Brightsen R. A. et Pappas C. A. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 732.
[4] Suess H. E. et Jensen J. H. D. — *Arkiv Fysik*, 1951, **3**, 577.
[5] Glueckauf E. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1948, **61**, 25.
[6] Kohman T. P. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 530.
[7] Suess H. E. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 1071.
[8] β Decay energetics. A paraître dans *Ann. Rev. Nucl. Sc.*, vol. II, janvier 1953.
[9] Von Weizsäcker C. F. — *Z. Physik*, 1935, **96**, 431.
[10] Bethe H. A. et Backer R. F. — *Rev. Mod. Physics*, 1936, **8**, 165.
[11] Bohr N. et Wheeler J. A. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 426.
[12] Blatt J. M. et Weisskopf V. F. — *Theoretical Nuclear Physics*, 1952, p. 225-232.
[13] Fermi E. — *Nuclear Physics*, Course of University of Chicago, 1950.
[14] Kohman T. P. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 16.
[15] Mayer M. G. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 235.
[16] Kowarski L. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 477.
[17] Suess H. E. et Jensen J. H. D. — *Ark. Fysik*, 1951, **3**, 577.
[18] Barkas W. A. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 691.
[19] Feenberg E. — *Rev. Mod. Physics*, 1947, **19**, 329.
[20] Harvèy J. A. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 353.
[21] Aten Jr. A. H. W. — *Science*, 1949, **110**, 260.
[22] Wapstra A. H. — *Physica*, 1952, **18**, 83.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 14, MAI 1953, PAGE 294.

PRÉPARATION DE ^{76}As PAR EFFET SZILARD [1] A PARTIR D'ACIDE CACODYLIQUE

Par MM. H. LAURENT et P. SIMONNIN.

Commissariat à l'énergie atomique. Service de chimie appliquée.

Sommaire. — Nous avons mis au point une méthode de préparation de ^{76}As de grande activité spécifique. Nous irradions de l'acide cacodylique par des neutrons thermiques et nous entrainons l'arsenic arraché par effet Szilard par un précipité de Fe $(OH)_3$. Après mise en solution HCl, nous fixons Fe^{3+} sur une colonne remplie de Dowex 50 et nous recueillons ^{76}As sous forme d'ion AsO_4^{3-}.

Au cours de la capture radiative des neutrons thermiques, l'arsenic se retrouve, après mise en solution aqueuse de la cible, à l'état d'ions AsO_3^{3-} (50 pour 100) et AsO_4^{3-} (50 pour 100). Ce mélange évolue ensuite jusqu'aux proportions suivantes : AsO_3^{3-} (20 pour 100) et AsO_4^{3-} (80 pour 100 [2].

La littérature nous fournit quelques exemples de méthodes d'enrichissement de l'arsenic en ^{76}As [3], [4], [5]. Elles s'avèrent malheureusement d'un emploi peu pratique.

Straube [6] sépare la forme chimique enrichie par distillation de As^*Cl_3, en présence de Cu_2Cl_2 et d'un excès d'HCl concentré. Nous avons essayé d'adapter ce mode opératoire à nos besoins. HCl et les réducteurs réagissent sur l'acide cacodylique en donnant des produits entraînables au cours de la distillation. Quelles que soient les précautions prises, les quantités d'As obtenues varient dans de grandes proportions. Une purification du distillat par précipitation de As par l'hypophosphite de sodium et redissolution dans $NH_4OH + H_2O_2$ conduit encore à des résultats non reproductibles; une partie de l'arsenic précipité se retrouve sous forme de composés organiques. L'arsenic enrichi en ^{76}As étant surtout destiné à des usages thérapeutiques, nous ne pouvons utiliser la méthode de distillation, car elle conduit à des composés chimiques mal définis et d'activité spécifique parfois trop faible (de l'ordre de 1 mC/mg).

Starke [7] entraîne ^{76}As sur de la magnésie fraî-

chement précipitée qu'il agite dans la solution ammoniacale de cacodylate d'ammonium, évitant ainsi les aléas de la distillation.

Les ions Fe^{3+} donnant en milieu alcalin des arsénites et des arséniates insolubles, nous avons essayé d'entraîner l'arsenic séparé par effet Szilard sur un précipité de $Fe(OH)_3$ plus facile à séparer ensuite que MgO.

1. **Mode opératoire.** — 1° *Séparation.* — On irradie 20 g d'acide cacodylique que l'on dissout dans 100 ml d'eau, ajoute 100 mg de Fe^{3+} sous forme de nitrate et 10 ml d'alcool à 95° destiné à empêcher le précipité de $Fe(OH)_3$ de coller sur les parois. Fe^{3+} est précipité quantitativement par addition de 11 ml de NaOH 13 N avec agitation mécanique, filtré sur verre fritté n° 3 sous pression réduite et lavé par 50 ml d'eau. On dissout le précipité dans le mélange :

$$25 \text{ ml HCl } 6\text{ N} + 50 \text{ ml } H_2O + 10 \text{ ml d'alcool}$$

et reprécipite $Fe(OH)_3$ par 20 ml d'NH_4OH 13 N ajoutés très lentement et en agitant. On filtre comme plus haut et lave deux fois par 50 ml d'eau. Cette deuxième précipitation a pour but d'éliminer au maximum l'acide cacodylique.

On reprend le précipité par 50 ml d'HCl N/2 et fait passer sur une colonne de Dowex 50 (80-120 mailles) de 12 cm de long sur 0,8 cm de diamètre. Le débit est de l'ordre de 2,5 ml/mn. La radioactivité restant sur la colonne est récupérée par le passage en deux fois de 50 ml d'HCl N/2. On ajoute à l'éluat 10 ml d'H_2O_2 à 110 vol et évapore à sec. H_2O_2 oxyde AsO_3^{3-} en AsO_4^{3-} et détruit les traces des matières organiques présentes. On reprend le résidu par de l'eau additionnée de quelques gouttes d'NH_4OH et chasse l'excès d'ammoniaque par ébullition. Le produit est livré sous forme d'arséniate d'ammonium.

2° *Appareillage.* — Un appareil entièrement enfermé dans une enceinte de plomb de 5 cm d'épaisseur permet d'effectuer ces opérations sans risques d'irradiation. La surveillance s'effectue à travers des fenêtres de verre au plomb (50 pour 100 de Pb) de 10 cm d'épaisseur; les manœuvres sont commandées de l'extérieur. Pour éviter les surchauffes, nous utilisons des évaporateurs à reflux de xylène [8].

3° *Résultats.* — Le rendement global sur un grand nombre de préparations effectuées avec cet appareillage est de 40 à 50 pour 100. En partant de 20 g d'acide cacodylique irradié, on peut obtenir de 17 à 19 mC de ^{76}As rassemblés sur environ 2 mg d'arsenic élément. Le produit est bien défini chimiquement (arséniate d'ammonium) et ne contient pas de traces de matières organiques.

2. **Étude des différents facteurs.** — 1° *Précipitation de* $Fe(OH)_3$. — La quantité d'As entraînée sur des blancs est de 0,2 mg pour 40 g d'acide cacodylique.

L'expérience montre (*fig.* 1) qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'arséniate entraîneur. Le rendement maximum de Szilard obtenu dans le cas d'irradiation d'acide cacodylique solide est de 60 ± 5 pour 100. Il est sensiblement le même quel que soit le moment de la séparation après la sortie de la pile.

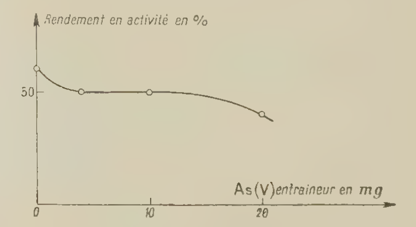


Fig. 1. — Simple précipitation par $NH_4OH \simeq 13$ N. 20 mg Fe^{3+}; 2 g acide cacodylique; 100 ml H_2O. Temps de contact précipité-solution : 10 mn.

La figure 2 donne quelques indications sur le rendement du Szilard en fonction du temps de contact précipité-solution. Nous pensons qu'il se forme tout d'abord de l'arséniate ferrique colloïdal qui s'adsorbe quantitativement en 15 à 20 mn sur $Fe(OH)_3$. L'excès d'ions OH^- transforme ensuite lentement l'arséniate en hydroxyde suivant la réaction :

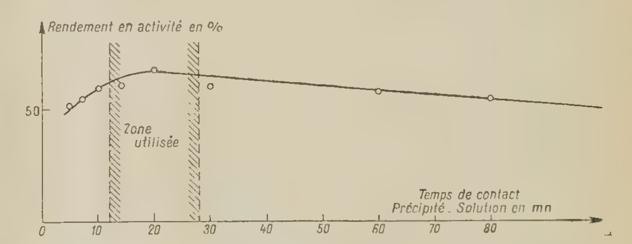


Fig. 2. — Simple précipitation par $NH_4OH \simeq 13$ N. Pas d'entraîneur; 20 mg Fe^{3+}; 2 g acide cacodylique; 100 ml H_2O.

$$AsO_4Fe\downarrow + 3\,OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3\downarrow + AsO_4^{3-}.$$

Nous pouvons voir, d'après les figures 3 et 3 *a* que le rendement passe par un maximum pour les conditions choisies en fonction de la concentration en Fe^{3+}.

Influence de l'agent précipitant (*base forte ou base faible*). — L'ammoniaque, par suite de l'effet tampon du système $NH_4^+ — NH_3$ donne une variation lente du pH aux alentours de pH 9,2. La figure 4 montre ces variations en fonction du volume de base ajouté pour une solution contenant 20 g d'acide cacodylique et 100 mg de Fe^{3+}. Il faut 50 ml d'NH_4OH 13 N pour floculer l'hydroxyde ferrique.

La précipitation est lente et le rendement du Szilard est maximum (~ 60 pour 100).

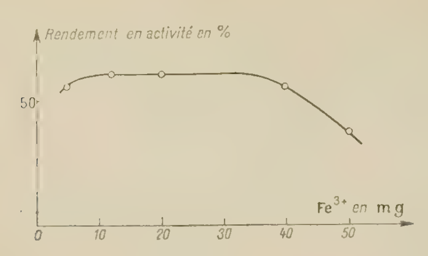


Fig. 3. — Simple précipitation par $NH_4OH \approx 13$ N.
2 g acide cacodylique; sans entraîneur; 100 ml H_2O. Temps de contact précipité-solution : 10 mn.

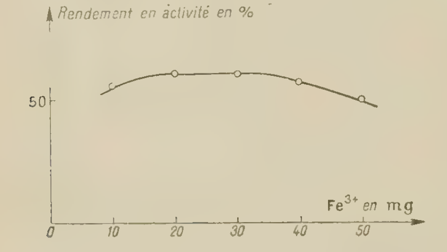


Fig. 3 *a*. — Simple précipitation par addition très lente de $NaOH \simeq 13$ N.
20 g acide cacodylique; sans entraîneur; 100 ml H_2O. Temps de contact précipité-solution : 10 mn.

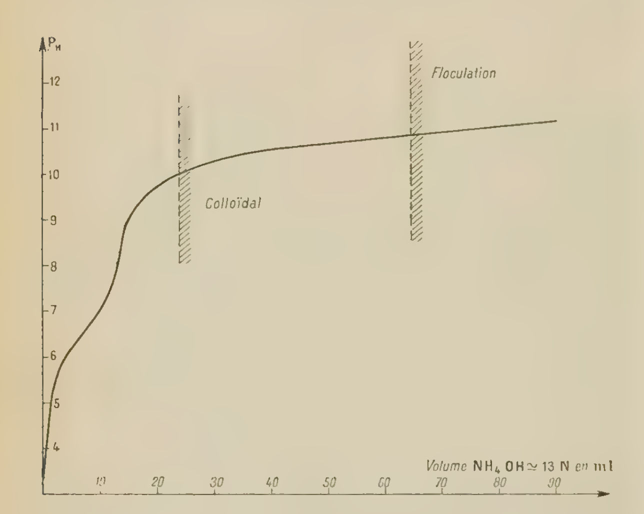


Fig. 4. — Courbe de précipitation par $NH_4OH \approx 13$ N.
20 g acide cacodylique; 100 mg Fe^{3+} (sous forme nitrate); 100 ml H_2O; pas d'entraîneur.

Avec la soude de même concentration (*fig.* 5), le précipité flocule très rapidement et le rendement tombe aux alentours de 20 pour 100. Toutefois, en ajoutant la soude très lentement (11 ml en 20 mn), les rendements remontent aux alentours de 60 pour 100.

Pour que l'entraînement de AsO_4^{3-} soit bon, le précipité doit être chargé positivement (défaut d'ions OH^-) et présenter le maximum de surface

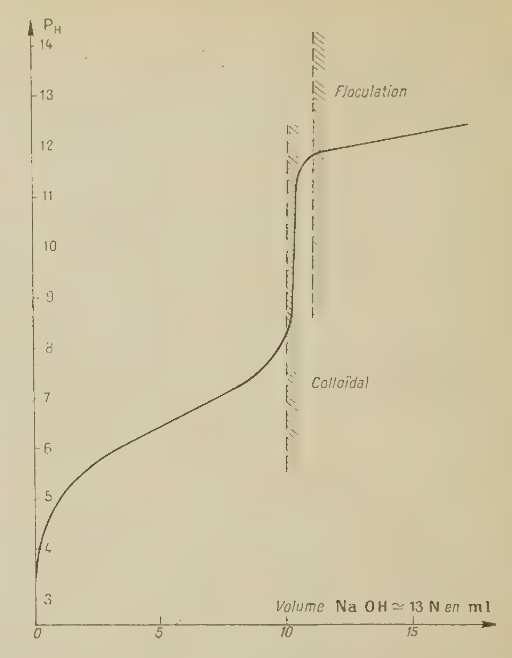


Fig. 5. — Courbe de précipitation par $NaOH \simeq 13$ N.
20 g acide cacodylique; 100 mg Fe^{3+} (sous forme nitrate); 100 ml H_2O; sans entraîneur.

(forme colloïdale). Mais, pour pouvoir le filtrer, il doit être floculé (excès d'ions OH^-). L'expérience montre qu'avec une précipitation lente, on passe successivement par ces deux stades.

L'ammoniaque semble donner de meilleurs résultats que la soude. Mais, pour des raisons de volume d'appareillage, nous utilisons cette dernière. Il ne faut que 11 ml d'NaOH 13 N au lieu de 65 ml d'NH_4OH 13 N. La durée de la filtration est diminuée d'autant et nous ne sommes pas gênés par l'excès d'ions NH_4^+.

2° *Fixation du fer sur résine échangeuse de cations.* — On a étudié comment varient avec le pH la fixation de Fe^{3+} et le passage de AsO_4^{3-} sur une colonne de Dowex 50 sous forme H^+. Les mesures

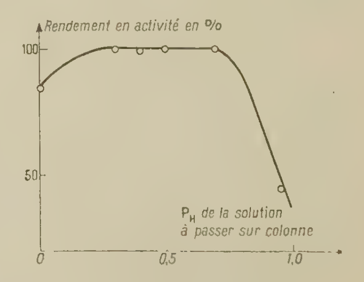


Fig. 6. — Colonne de Dowex 50.
Granulométrie, 80-120; rinçage de la colonne par 50 ml HCl pH ≃ 0,5.

ont été faites avec un pH-mètre Heito, étalonné par le tampon tartrate acide de potassium en solution aqueuse saturée [9]. Dans le domaine utilisé, elles ne peuvent servir que de comparaison entre les différentes solutions. Les résultats sont reproduits sur la figure 6. Fe^{3+} a été fixé quantitativement au cours de tous les essais. Par contre, lorsque

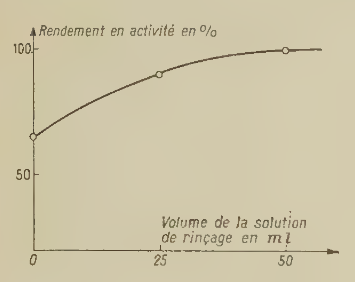


Fig. 7. — Solution de rinçage : HCl $\simeq$ pH 0,5.

l'acidité diminue, une partie d'AsO_4^{3-} reste fixée sur la colonne. On peut l'expliquer par la formation d'AsO_4Fe colloïdal qui s'adsorbe sur la résine ou par l'existence d'un complexe chargé positivement du type AsO_4HFe^+ [10], par analogie avec le complexe ferriphosphorique [11].

3° *Dosage de l'arsenic entraîné.* — Nous utilisons la colorimétrie de l'arsénimolybdate [12]. La précision obtenue est de $\pm$ 3 pour 100.

Nous nous sommes assurés que les résultats étaient les mêmes que lorsqu'on procédait au préalable à une minéralisation au mélange nitroperchlorique.

3. Étude semi-quantitative du comportement de l'acide cacodylique soumis aux neutrons thermiques. — 1° *Facteur de décomposition.* — La figure 8 montre que la quantité d'As formée par décomposition dans la pile est une fonction linéaire de la durée d'irradiation.

Si le flux de neutrons ne subit pas de variations supérieures à 20 pour 100, on peut dire, en première approximation, que la quantité d'acide cacodylique détruite varie linéairement avec le produit Φt

$$\frac{M}{A} = K\Phi t + 0{,}93.10^{-5},$$

A, masse de As contenu dans l'acide cacodylique irradié;
M, masse de As entraîné par précipitation de $Fe(OH)_3$;
Φ, flux de neutrons en neutrons par centimètre carré par seconde;
t, durée d'irradiation.

Nous en déduisons :

$$K = 7{,}8.10^{-20} \quad \text{par neutron reçu.}$$

Cette équation est encore valable pour des irradiations discontinues, c'est-à-dire des périodes d'activation d'environ 12 h suivies de périodes de décroissance d'une durée à peu près égale, ce qui semble montrer que pour la destruction de l'acide cacodylique, l'effet de son propre rayonnement est négligeable vis-à-vis des rayonnements reçus dans la pile.

Il est possible que pour des valeurs de Φ ou de t beaucoup plus élevées, la destruction de la molécule organique prenne une allure exponentielle, en accord avec les équations données par Adamson et Williams [13].

2° *Facteur d'enrichissement.* — Nous pouvons le définir par l'équation :

$$F = \frac{\text{Rendement}}{\frac{M}{A}}.$$

La moyenne de 30 expériences nous donne

$$R = 0{,}45 \mp 0{,}02;$$

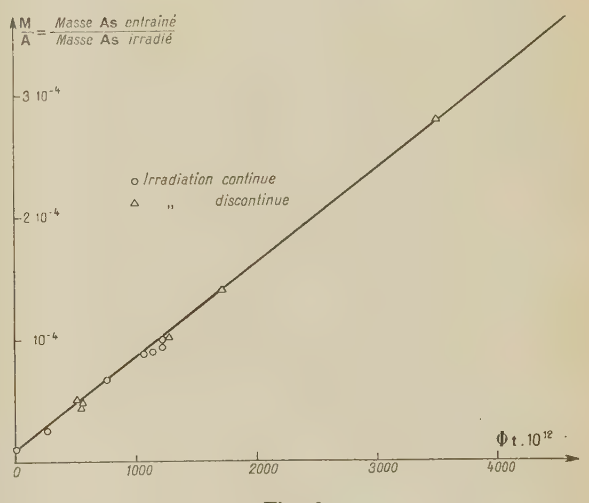


Fig. 8.

$$\frac{M}{A} = K_1\Phi t + 0{,}93.10^{-5},$$

$$K_1 = 7{,}8.10^{-20}, \qquad \Phi_{moy} = 5{,}75.10^9 \text{ neutrons/cm}^2\text{/s}.$$

d'où

$$F = \frac{0{,}45}{7{,}8.10^{-20}\Phi t + 0{,}93.10^{-5}}.$$

Nous traçons la courbe $F = f(\Phi t)$ (*fig.* 9).

Les points expérimentaux se placent bien sur la courbe calculée. Le facteur d'enrichissement tend asymptotiquement vers zéro lorsque le produit Φt augmente.

3° *Activité spécifique.* — Elle est égale au produit du facteur d'enrichissement par l'activité spécifique de l'acide cacodylique irradié :

$$S \text{ mC/mg} = \frac{R\sigma\Phi}{A'}\,\frac{1 - e^{-\lambda t}}{K\Phi t + 0{,}93.10^{-5}},$$

avec

$$R = 0{,}45,$$
$$\sigma = 4{,}0 \text{ barns} \quad [14],$$
$$\Phi = 5{,}75 \, . \, 10^9 \text{ neutrons/cm}^2\text{/s},$$
$$X = 1{,}7 \, . \, 10^{10},$$
$$\lambda = 0{,}02587 \text{ h}^{-1},$$
$$K = 7{,}8 \, . \, 10^{-20} \quad \text{par neutron reçu.}$$

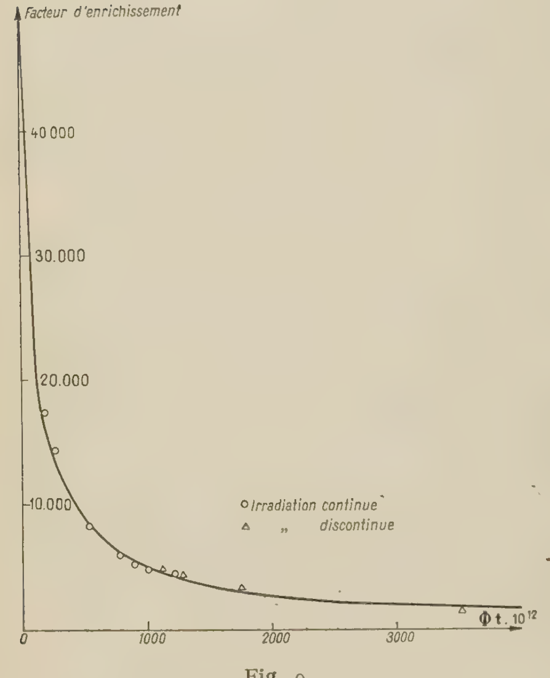


Fig. 9.

$$F = \frac{\text{Rendement}}{\dfrac{M}{A}} = \frac{\text{Rendement}}{K_1 \Phi t + 0{,}93 \, . \, 10^{-5}},$$

Rendement $= 0{,}45$, $K_1 = 7{,}8 \, . \, 10^{-20}$,

$\Phi_{moy} = 5{,}75 \, . \, 10^9$ neutrons/cm²/s.

Les valeurs expérimentales trouvées se superposent assez bien à la courbe $S = f\ (\Phi t)$.

Note 1. — Les valeurs du flux de neutrons nous ont été communiquées par le Service de Physique Nucléaire; elles ont été déterminées, la pile à vide.

Ce flux a été déterminé par des mesures absolues (coïncidence et 4π) de ^{24}Na et ^{198}Au activés au cours de quelques irradiations d'acide cacodylique; les mêmes valeurs ont été obtenues à la précision de σ près ($\pm$ 10 pour 100).

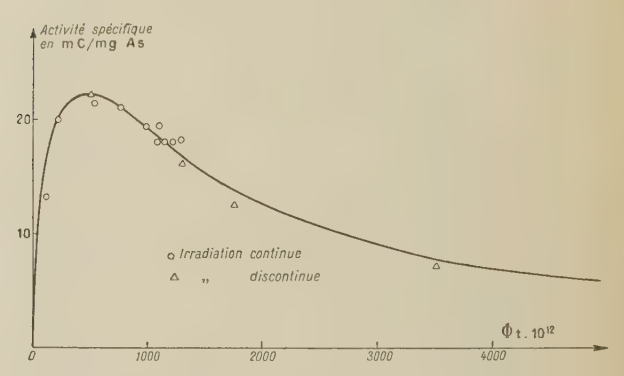


Fig. 10.

$$\text{Activité spécifique} = \frac{R\sigma\Phi}{X} \, \frac{1 - e^{\lambda t}}{K_1 \Phi t + 0{,}93 \, . \, 10^{-5}},$$

$R = 0{,}45$, $\sigma = 4{,}0$,

$\Phi_{moy} = 5{,}75 \, . \, 10^9$ neutrons/cm²/s,

$X = 1{,}7 \, . \, 10^{10}$,

$\lambda = 0{,}02587$ h^{-1}, $K_1 = 7{,}8 \, . \, 10^{-20}$.

Note 2. — Les formules indiquées n'ont été vérifiées que pour des valeurs du produit Φt comprises entre $2 \, . \, 10^{14}$ et $4 \, . \, 10^{15}$ et pour des flux de $5{,}75 \, . \, 10^9 \mp 20$ pour 100.

Nous n'avons pas effectué d'essais pour des variations de Φ plus importantes.

Nous remercions Mlle C. Boirie qui a mis au point et effectué les dosages d'arsenic.

Manuscrit reçu le 24 décembre 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Szilard L. et Chalmers T. A. — *Nature*, 1934, **134**, 462.
[2] Sue P. — *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, 177-181.
[3] Berger M., Buu-Hoï, Daudel Mme P. et R., Holovée E., Lacassagne A. et Roger R. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1946, **51**, 2.
[4] Fay J. et Paneth F. — *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 384.
[5] Savic P. et Bozit. — *Bull. Soc. Chim.*, Belgrade, 1950. **15**, 205.
[6] Straube R. L., Neal W. B., Kelly Jr. T. et Ducoff H. S. — *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 1948, **69**, 270,
[7] Starke K. — *Naturw.*, 1940, **146**, 631.
[8] Arrol W. J. — *A. E. R. E.*, Rapport anglais non classé I/R 748, 2 mars 1951.
[9] Bates R. G., Pinching G. D. et Smith E. R. — *J. Res. N. B. S.*, 1950, **45**, 418-429.
[10] Yoshino Y. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1951, **24**, 39.
[11] Landford O. E. et Kiehl S. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 291.
[12] Charlot G. et Gauguin R. — *Dosages colorimétriques*, Masson, Paris, 1952, p. 107.
[13] Coryell C. D. et Sugarman N. — *Radiochemical Studies, the fission products*, Book 1, Mc Graw Hill Book Company, 1951, p. 179.
[14] Les constantes nucléaires proviennent de *Nuclear Data*, circ. N. B. S. n° 499, sept. 1950.

ÉTUDE ET RÉALISATION D'UN MESUREUR D'ONDES STATIONNAIRES DE PRÉCISION POUR LA GAMME DE 9 500 MHz

Par MM. JEAN LE BOT et SERGE LE MONTAGNER.
Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Rennes.

Sommaire. — Les calculs servant à l'établissement et au réglage d'un mesureur d'ondes stationnaires sont indiqués en détail. Une réalisation pratique d'un tel appareil est présentée.

Le mesureur d'ondes stationnaires est un appareil aussi fondamental dans un laboratoire s'occupant d'ondes centimétriques que le compteur de Geiger dans un laboratoire de radioactivité.

Ayant eu besoin d'un tel appareil pour des recherches sur les diélectriques à 9 500 MHz [4], [5], [6], [7], [8], nous en avons réalisé un qui depuis plus de trois ans nous a donné entière satisfaction.

Les principes de cet appareil se trouvent évidemment dans la littérature américaine et britannique; tous ceux qui ont eu besoin jusqu'à présent de construire un mesureur d'ondes stationnaires ont plus ou moins utilisé les livres du M. I. T. [1], [2] ou se sont inspirés de réalisations étrangères. Nous n'avons pas fait autrement d'ailleurs, mais pour éviter aux chercheurs qui auraient besoin d'un tel appareil les longs tâtonnements inévitables, nous avons cru utile de présenter l'étude et notre réalisation d'un prototype bien au point. Nous en avons d'ailleurs mis les plans complets à la disposition des membres du groupement « Ampère », groupe de chercheurs spécialisés dans l'étude des diélectriques par des méthodes radioélectriques.

1. **Principe.** — Le principe est bien connu : il s'agit de déplacer le long de l'axe du guide une petite antenne couplée à un détecteur et un appareil de mesure. Les indications de celui-ci sont (moyennant certaines précautions) proportionnelles au carré du champ électrique en chaque point de l'axe du guide; on peut alors déterminer le taux d'ondes stationnaires $\frac{E_{\max}}{E_{\min}}$; repérant, d'autre part, les positions des minima du champ d'ondes stationnaires, on dispose de tous les éléments nécessaires au calcul des impédances.

La réalisation d'un mesureur d'ondes stationnaires pose un grand nombre de problèmes qui seront étudiés en détail dans le présent article.

2. **Guide à fente.** — *a. Invariabilité de la section.* — La longueur d'onde dans le guide est donnée pour le mode H_{01} par

$$\lambda_g = \frac{\lambda\lambda_c}{\sqrt{\lambda_c^2 - \lambda^2}},$$

avec λ longueur d'onde dans l'air, et λ_c longueur d'onde de coupure dont la valeur est $2b$ (*fig.* 1).

La cote b, pour le guide (standard U. S. A.) ayant la valeur 22,86 mm, on voit que si l'on veut définir la longueur d'onde guide avec quatre chiffres

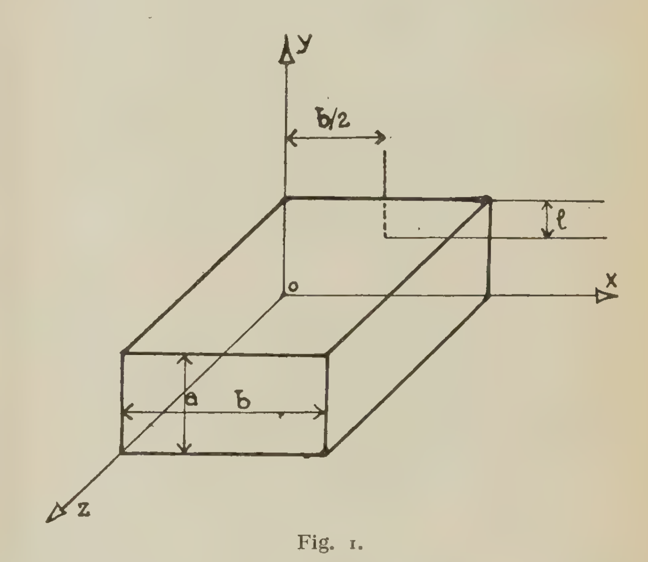


Fig. 1.

significatifs, il faut que la cote b reste constante tout le long du guide avec une précision supérieure au 1/100 de millimètre.

Les petits côtés du guide doivent être rigoureusement perpendiculaires aux grands, mais les tolérances sur la cote a peuvent être un peu moins serrées à condition toutefois que la précision sur l'enfoncement de la sonde n'en souffre pas, comme nous le verrons plus loin.

Enfin, il faut remarquer qu'il est mécaniquement impossible de réduire à 0 le rayon de courbure de la ligne de raccord des grands et des petits côtés du guide. On peut, sans inconvénient, donner aux rayons des angles intérieurs la valeur maximum 0,3 mm, ce qui est déjà suffisamment difficile à réaliser.

b. Fente longitudinale. — Pour que l'antenne puisse se déplacer le long du guide, il faut évidemment ménager sur celui-ci une fente longitudinale

disposée de manière à ne pas trop perturber la propagation. Pour le mode H_{01}, la place de la fente est évidente : au milieu du grand côté du guide.

Cette fente n'étant pas infiniment mince et étroite, réagit un peu sur la propagation de l'onde. Le guide fendu a été étudié par divers auteurs [1], [2]. Ils ont montré que l'influence de la sonde est double :

Elle affecte d'abord la constante de propagation dans le guide dont la dimension b doit alors être remplacée par

$$b' = b - \frac{w^2}{2\pi a}$$

(w : largeur de la fente). Si l'on désire λ_g à 2.10^{-4} près comme indiqué précédemment, on voit que la correction est indispensable, w devant être de l'ordre de 3 mm pour des raisons de réalisation mécanique.

La fente peut également réagir sur la mesure s'il y a excitation d'ondes de fente dont le champ a la configuration indiquée sur la figure 2. Comme la fente est divisée en deux parties par la sonde mobile, des résonances de ces ondes peuvent apparaître et perturber le champ dans le guide. Il est certain que le mode H_{01} de par sa symétrie a peu de chances d'exciter ces ondes de fente, mais la moindre dissymétrie dans la réalisation mécanique du guide peut permettre l'apparition de ce mode parasite. C'est une raison supplémentaire pour que l'usinage du guide soit parfait.

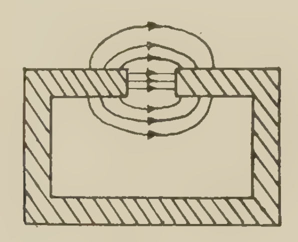


Fig. 2.

Enfin, il faut que le déplacement de la sonde soit exactement parallèle à l'axe du guide pour que les valeurs des maxima et des minima du champ d'ondes stationnaires, mesurées en divers points, soient égales.

c. Réalisation pratique. — La réalisation mécanique la plus commode du guide fendu consiste alors à le faire en deux moitiés (*fig.* 3) soigneusement usinées par rectification et superfinition et assemblées en regard par un repérage soigneux. L'épaisseur des parois doit être largement dimensionnée pour éviter les flexions et permettre le logement des vis de fixation et des pieds de repérage.

La profondeur de pénétration des courants de haute fréquence étant très faible (de l'ordre de quelques microns à 9 500 MHz), il est possible de réaliser le guide en acier mi-dur, ce qui facilite l'usinage, les pièces étant ensuite cuivrées par électrolyse puis recouvertes d'une mince couche d'or pour éviter l'altération.

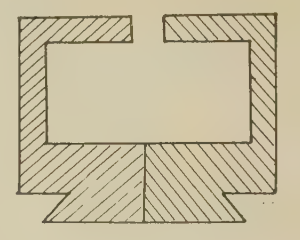


Fig. 3.

3. **Antenne.** — L'antenne ou sonde qui explore le guide doit remplir un certain nombre de conditions pour perturber le moins possible la mesure. Il est très important d'analyser en détail son fonctionnement.

a. Enfoncement de la sonde. — Considérons le guide d'onde dans le système d'axes de coordonnées représenté sur la figure 1. La composante du champ électrique suivant Oy est pour le mode H_{01}

$$E_y = E_0 \sin \frac{\pi x}{b} e^{j(\omega t - \beta z)}$$

ne dépendant pas de y. La tension induite dans la sonde est donc :

$$v = E_0 l e^{j(\omega t - \beta z)},$$

l étant la longueur de la sonde et $x = \frac{b}{2}$ par construction. D'où

$$\frac{dv}{v} = \frac{dl}{l},$$

dl mesurant la précision de l'enfoncement de la sonde, on voit que si l'on veut mesurer la tension le long du guide au 1/1000 près, il faut que l'enfoncement relatif de la sonde reste constant à 1/1000 près également. Comme l est au maximum de 5 mm il faut que la course de l'extrémité de la sonde tout le long du guide soit parallèle au fond de celui-ci avec une précision absolue au moins égale à 5 μ. C'est une tolérance extrêmement serrée qui impose une qualité parfaite du mouvement du chariot porte-sonde le long du guide. De nombreux dispositifs ont été employés par les constructeurs; l'un des plus simples consiste en une glissière à queue d'aronde qui peut être rectifiée *en même temps* que l'intérieur de chaque demi-guide.

b. Impédance de la sonde vue dans le guide. — Soit Z l'impédance intrinsèque de la sonde comprenant sa résistance ohmique et sa réactance propre augmentées de la résistance et de la réactance provenant du circuit de détection relié à la sonde.

Slater [3] a montré que cette impédance Z est vue dans le guide comme une impédance $Z_s = \frac{Z}{\alpha}$ shuntant le guide considéré comme une ligne de transmission terminée sur son impédance caractéristique Z_0 (*fig.* 4).

Le calcul de Slater consiste à déterminer le champ rayonné par le dipôle lorsqu'il est frappé par une onde électromagnétique plane se propageant dans le guide et à composer cette onde avec l'onde incidente. On trouve alors pour le coefficient α la valeur $\alpha = \frac{2l^2}{a^2}$, l variant de o à a, α varie de o à 2. L'influence perturbatrice de la sonde croît comme le carré de l'enfoncement de celle-ci.

Soit $Z_s = \frac{1}{Y_s}$ l'impédance shunt de la sonde,

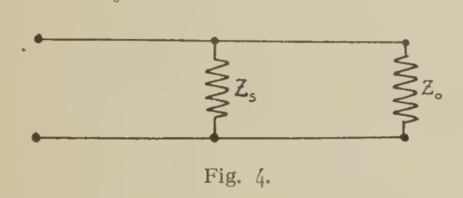


Fig. 4.

définie plus haut, en un plan aa du guide. Nous pouvons convenir de parler désormais d'impédances et d'admittances normalisées, c'est-à-dire ramenées à l'impédance ou à l'admittance caractéristique du guide et écrire

$$Y'_s = \frac{Y_s}{Y_0} = G'_s + jB'_s$$

et dans la suite désigner par des lettres accentuées les impédances normalisées. Soit Z'_t l'impédance terminale à mesurer, située en un plan bb pris pour origine et soit z l'abscisse du plan aa. Pour simplifier l'écriture, nous pouvons supposer que la charge est une résistance pure de conductance G'_t ; ceci ne restreint en rien la généralité du problème, puisqu'il existe toujours dans la ligne des points où l'impédance est purement réelle et que l'on peut prendre pour origine. Nous supposerons également que le générateur est adapté.

L'admittance terminale ramenée au plan aa de la sonde a pour expression

$$Y'_{ta} = \frac{G'_t + j\,\mathrm{tg}\,\beta z}{1 + jG'_t\,\mathrm{tg}\,\beta z} = \frac{G'_t(1 + \mathrm{tg}^2\beta z)}{1 + G'^2_t\,\mathrm{tg}^2\beta z} + j\,\frac{(1 - G'^2_t)\,\mathrm{tg}\,\beta z}{1 + G'^2_t\,\mathrm{tg}^2\beta z};$$

l'admittance totale en aa est

$$Y'_a = Y'_{ta} + Y'_s = G'_s + \frac{G'_t(1 + \mathrm{tg}^2\beta z)}{1 + G'^2_t\,\mathrm{tg}^2\beta z} + j\left[B'_s + \frac{(1 - G'^2_t)\,\mathrm{tg}\,\beta z}{1 + G'^2_t\,\mathrm{tg}^2\beta z}\right];$$

le coefficient de réflexion correspondant est

$$\Gamma = \frac{1 - Y'_a}{1 + Y'_a},$$

d'où la tension dans le plan aa

$$\frac{V}{V_{\mathrm{inc}}} = 1 + \Gamma = \frac{2}{1 + Y'_a}.$$

Nous pouvons supposer $V_{\mathrm{inc}} = 1$ et écrire en remplaçant Y'_a par sa valeur

$$|V^2| = \frac{4(1 + G'^2_t\,\mathrm{tg}^2\beta z)^2}{\left\{\begin{array}{l}[1 + G'_t + G'_s + G'_t(1 + G'_t + G'_tG'_s)\,\mathrm{tg}^2\beta z]^2\\ \quad + [B'_s + (1 - G'^2_t)\,\mathrm{tg}\,\beta z + B'_sG'^2_t\,\mathrm{tg}^2\beta z]^2\end{array}\right\}}. \quad (1)$$

La puissance recueillie par la sonde et transmise au détecteur est :

$$p = |V^2|\,G_s,$$

son expression est donc :

$$p = 4\frac{G'_s}{Z_0}\,\frac{(1 + G'^2_t\,\mathrm{tg}^2\beta z)^2}{\left\{\begin{array}{l}[1 + G'_t + G'_s + G'_t(1 + G'_t + G'_tG'_s)\,\mathrm{tg}^2\beta z]^2\\ \quad + [B'_s + (1 - G'^2_t)\,\mathrm{tg}\,\beta z + B'_sG'^2_t\,\mathrm{tg}^2\beta z]^2\end{array}\right\}}, \quad (2)$$

On peut alors considérer quatre cas :

$G'_t = 0$. — Ce cas correspond à la ligne court-circuitée, on sait que l'on a alors un champ d'ondes stationnaires avec minima nuls. On a, dans ce cas,

$$p = 4\frac{G'_s}{Z_0}\,\frac{1}{(1 + G'_s)^2 + (B'_s + \mathrm{tg}\,\beta z)^2};$$

la puissance détectée est nulle aux minima pour $\mathrm{tg}\,\beta z = \infty$. La présence d'une sonde aussi fortement couplée qu'elle soit ne perturbe pas dans ce cas le champ d'ondes stationnaires.

Les maxima se produisent toutefois pour $\mathrm{tg}\beta z = -B'_s$ au lieu de $\mathrm{tg}\beta z = 0$. Les maxima seront donc légèrement déplacés à droite ou à gauche suivant le signe de B'_s.

$G'_t = 1$. — Ce cas correspond au guide adapté, la formule (2) donne alors $p = \mathrm{const.}$ à condition de faire $B'_s = 0$ et G'_s faible.

$G'_t < 1$. — Pour simplifier les calculs, on se placera dans le cas où l'influence perturbatrice de la sonde est faible : G'_s et $B'_s \leq 0{,}05$, ce qui est le cas réalisé pratiquement.

Les maxima et minima repérés à l'aide du mesureur d'ondes stationnaires se situent à des positions z vérifiant l'équation

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} = 0;$$

on trouvera, en particulier, les maxima comme racines de

$$B'_sG'^4_t\,\mathrm{tg}^4\beta z - G'^2_t(1 + G'_t)^2\,\mathrm{tg}^3\beta z - (1 + G'_t)^2\,\mathrm{tg}\,\beta z - B'_s = 0; \quad (3)$$

cette équation est *indépendante de* G'_t *à l'approximation admise.* Si l'on fait $B'_s = 0$, l'influence perturbatrice de la sonde disparait complètement et l'on

trouve pour racines de cette équation les valeurs z_0 telles que

$$\beta z_0 = k\pi,$$

les minima seront alors obtenus pour les valeurs z'_0 telles que

$$\beta z'_0 = (2k+1)\frac{\pi}{2}.$$

Si $B'_s = 0$, l'équation (3) est vérifiée pour des valeurs z_1 voisines de z_0 telles que

$$z_1 = z_0 + \delta_{\max};$$

remplaçant dans l'équation et posant $\beta\,\delta_{\max} = \varepsilon$, on obtient :

$$B'_s G'^4_l \varepsilon^4 - G'^2_l (1 + G'_l)^2 \varepsilon^3 - (1 + G'_l)^2 \varepsilon - B_s = 0;$$

le déplacement $\delta_{\max}$ des maxima sera donné par :

$$\frac{\delta_{\max}}{\lambda_g} = -\frac{1}{2\pi}\frac{B'_s}{(1+G'_l)^2}. \qquad (4)$$

Les minima sont obtenus pour :

$$z'_1 = z_0 + \frac{\pi}{2} + \delta_{\min};$$

posant $\beta\,\delta_{\min} = \varepsilon'$, on obtient une équation analogue à (4), avec $\varepsilon' = -\frac{1}{\varepsilon}$ qui donne ([1])

$$\frac{\delta_{\min}}{\lambda_g} = -\frac{1}{2\pi}\frac{B'_s G'^2_l}{(1+G'_l)^2}. \qquad (5)$$

$G'_l > 1$. — Ce cas se ramène au précédent en échangeant les maxima et minima.

On obtient donc ce résultat très important que, dans tous les cas, il faut *annuler la partie réactive de l'impédance de l'antenne*. On disposera donc en série avec celle-ci une réactance variable en grandeur et en signe (par exemple ligne coaxiale courtcircuitée) qui permettra de réaliser toujours la condition.

L'équation (2) montre, de plus, qu'*au voisinage d'un maximum et pour un enfoncement de sonde déterminé, la condition $B'_s = 0$ correspond à un maximum de puissance détectée, d'où pratiquement un réglage simple.*

c. Coefficient de couplage. — Dans ces conditions et si l'on suppose le guide adapté, on peut trouver une signification physique très intéressante à la conductance de la sonde G_s.

Reprenant la formule (2) et y faisant

$$G'_l = 1, \qquad G'_s \ll 1, \qquad B'_s = 0,$$

([1]) On retrouvera les formules (4) et (5), p. 486 du livre M. I. T. Séries, vol. 11; toutefois, par suite d'une erreur d'impression, le terme $\frac{1}{2\pi}$ semble avoir été omis, ce qui fait qu'il n'y a pas coïncidence numérique entre les formules et la représentation graphique présentée.

on trouve

$$p = \frac{G'_s}{Z_0} = G_s.$$

G_s représente donc la fraction de puissance extraite par la sonde, on peut lui donner le nom de coefficient de couplage.

Il est ainsi impossible de prélever dans le guide 5 pour 100 de la puissance sans créer une conductance shunt égale à 0,05.

4. Réalisation pratique d'un mesureur d'ondes stationnaires. — La figure 5 montre la réalisation pratique adoptée au laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Rennes.

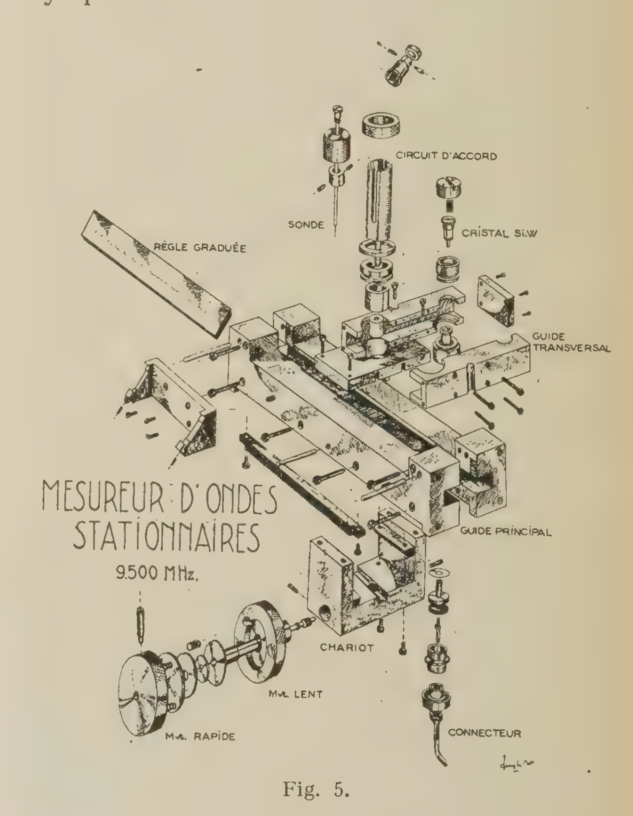


Fig. 5.

On peut souligner les points suivants :

Le mouvement de translation du chariot portesonde est obtenu grâce à une glissière à queue d'aronde; nous avons préféré ce système à d'autres, car c'est celui qui est adopté dans beaucoup de machines-outils de précision et nous avons pensé qu'un dispositif aussi classique était susceptible d'être réalisé dans l'industrie avec un très haut degré de perfection.

Des précautions ont été prises pour rendre rigoureusement indépendants le système d'enfoncement de la sonde et le dispositif d'accord. Nous avons pu observer, en effet, que sur certains mesureurs d'ondes stationnaires de fabrication étrangère une

interaction de ces deux mouvements était extrêmement gênante.

Le système de repérage des positions de la sonde est constitué par une règle en acier divisée en millimètres, entraînée par le chariot et observée à l'aide d'un microscope fixe à oculaire micrométrique. On peut ainsi repérer la position des minima du champ d'ondes stationnaires avec une précision de $\pm 5\,\mu$, ce qui n'est nullement illusoire étant donné la qualité mécanique du guide principal.

Le mouvement du chariot est obtenu à l'aide d'une crémaillère et d'un pignon entraîné par un bouton à démultiplication par train épicycloïdal (avance par tour : 0,7 mm). Un mouvement rapide du chariot peut également être obtenu à l'aide d'un second bouton entraînant directement l'axe du pignon (avance : 28 mm par tour).

5. **Caractéristiques du détecteur**. — Après essai de cristaux détecteurs de différentes provenances, celui qui nous a donné les meilleurs résultats est un cristal type RHC 3331 fabriqué par C.F.T.H.

Nous avons étalonné ce cristal par la méthode classique qui consiste à relever le courant dans le cristal en fonction des positions de la sonde lorsque le guide est court-circuité; nous avons ainsi vérifié que la détection était parfaitement quadratique jusqu'à un courant débité de 0,4 μ A, ce qui correspond à la totalité de la déviation du spot sur l'échelle du galvanomètre utilisé.

6. **Mesure des taux d'ondes stationnaires**. — Les taux d'ondes stationnaires $r = \frac{E_{\max}}{E_{\min}}$ très faibles (voisins de 1) se mesurent directement, le cristal étant comme nous l'avons vu, suffisamment quadratique pour les faibles débits.

Pour les taux d'ondes stationnaires plus élevés, on utilise le procédé qui consiste à calculer ce taux à partir de points expérimentaux relevés au voisinage d'un minimum [1], [4].

Reprenons la formule (2), supposant la sonde accordée : $B'_s = 0$, G'_s faible et $G'_l \leq 1$, on a :

$$p = 4\frac{G'_s}{Z_0}\,\frac{1 + G'^2_l\,\mathrm{tg}^2\,\beta z}{(1+G'_l)^2\,(1+\mathrm{tg}^2\,\beta z)}; \qquad (6)$$

nous avons vu que les minima étaient donnés par :

$$\mathrm{tg}\,\beta z = \infty$$

et les maxima par :

$$\mathrm{tg}\,\beta z = 0;$$

la valeur de la puissance détectée aux maxima et aux minima sera respectivement :

$$p_{\max} = 4\frac{G'_s}{Z_0}\,\frac{1}{(1+G'_l)^2},$$

$$p_{\min} = 4\frac{G'_s}{Z_0}\,\frac{G'^2_l}{(1+G'_l)^2};$$

on sait, par ailleurs, que le taux d'ondes stationnaires r est numériquement égal à $\frac{1}{G'_l}$, la formule (6) peut donc s'écrire :

$$p = p_{\min}(\cos^2\beta z + r^2\sin^2\beta z),$$

d'où

$$r^2 = 1 + \left(\frac{p}{p_{\min}} - 1\right)\frac{1}{\sin^2\beta z};$$

on peut alors obtenir r en recherchant la distance q entre les positions de la sonde, de part et d'autre du minimum, donnant une puissance $p = 2\,p_{\min}$, on a alors :

$$r = \sqrt{\frac{3 - \cos\beta q}{1 - \cos\beta q}}.$$

Utilisant constamment cette formule, nous avons trouvé utile de construire un abaque donnant r en fonction de q.

Les discussions précédentes peuvent évidemment servir de base à la construction de mesureurs d'ondes stationnaires pour les gammes de 3 000 ou de 24 500 MHz. On remarquera, toutefois, que si l'on désire un appareil de même précision relative que celui présenté, la réalisation en sera plus aisée à 3 000 MHz et beaucoup plus délicate à 24 500 MHz. Il semble même que pour des fréquences plus élevées encore, la réalisation de mesureurs d'ondes stationnaires de précision semblable, se heurte à de très graves difficultés techniques, les exigences atteignant l'extrême limite des possibilités d'usinage.

Manuscrit reçu le 27 décembre 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] MONTGOMERY. — *Technique of Microwave Measurements*, M. I. T. Series, vol. 11, Mc Graw Hill, New-York.,
[2] MARCUVITZ. — *Wave guide handbook*, M. I. T. Series vol. 10, Mc Graw Hill, New-York.
[3] SLATER. — *Microwave Transmission*, Mc Graw Hill, New-York, 1942.
[4] BIRKS. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 282.
[5] ROBERTS S. et VON HIPPEL A. — *J. Appl. Phys.*, 1946, **17**, 610.
[6] BENOIT. — *J. Physique Rad.*, 1945, **5**, 203.
[7] DAKIN et WORKS. — *J. Appl. Phys.*, 1947, **18**, 789.
[8] LE BOT J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 749 (à noter erratum : changer Δ en $l + \Delta$ dans la formule 11).

SUR LA LIMITATION DE LA PROPAGATION DE LA DÉCHARGE DANS LES COMPTEURS G.-M.

Par E. PICARD et A. ROGOZINSKI,
Division des Constructions électriques,
Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay.

Sommaire. — On décrit un montage à réaction, comportant une seule double triode, qui permet de confiner la décharge se produisant dans un compteur à une portion limitée du fil. La réaction survient dans un temps inférieur à 10^{-7} s après le début de la décharge et se prolonge pendant environ 2.10^{-6} s. Les avantages qui découlent de la limitation de la décharge sont : une augmentation de la vie du compteur, une diminution de son temps mort et une réduction du nombre d'impulsions parasites.

1. Dans les conditions habituelles d'emploi des compteurs G.-M. à autoextinction, on n'utilise généralement qu'une fraction de l'impulsion obtenue et l'on se soucie peu du sort de la décharge qui continue à se développer le long du fil du compteur. Le gaspillage d'un nombre élevé de molécules du gaz extincteur qui en résulte provoque inutilement les effets indésirables suivants :

a. une diminution de la vie du compteur;

b. une augmentation du temps mort et un accroissement des pertes dans le cas de taux de comptage élevés;

c. un accroissement de la probabilité d'émission secondaire de la cathode, proportionnelle au nombre d'ions positifs qui y parviennent : d'où production d'impulsions parasites, qui sont à l'origine de la pente du palier du compteur, et réduction de longueur de ce palier.

Ces effets sont d'autant plus accusés que la longueur du compteur est plus grande.

Plusieurs auteurs, Simpson [1], Hodson [2], Collinge [3] et Cosyns [4] ont cherché à atténuer ces effets, en particulier, en renversant le signe de la tension appliquée au compteur pendant un bref intervalle de temps après l'apparition de l'impulsion. En procédant de la sorte, ils ont cherché non pas tant à limiter la perte de molécules, mais plutôt à détourner les ions positifs de la cathode. Les circuits établis dans ce but sont fort compliqués.

2. Nous avons abordé ce problème sous un angle plus direct et cherché sa solution en provoquant un arrêt de la décharge, dès que l'amplitude de l'impulsion a atteint une valeur suffisante pour actionner les circuits contrôlés par le compteur. Une solution du même genre a déjà été adoptée par Elliot [5] et par Den Hartog et Muller [6] et, tout récemment, des résultats intéressants ont été obtenus par Porter et Ramsey [7] sur un sujet analogue.

Pour parvenir au résultat cherché, nous avons utilisé un monovibrateur rapide (*fig.* 1) dont le mode d'action est le suivant : dès que l'impulsion du compteur dépasse le seuil de sensibilité du monovibrateur, celui-ci est déclenché et réagit sur le fil du compteur en éteignant la décharge; on obtient ainsi (*fig.* 2) la courbe rectangulaire II, de largeur θ aisément ajustable, au lieu de la courbe I, observée sur le fil du compteur en l'absence de toute réaction. Le commencement de la réaction survient dans un temps τ très bref, inférieur à 10^{-7} s, après le déclenchement de la décharge dans le compteur et permet de bien définir

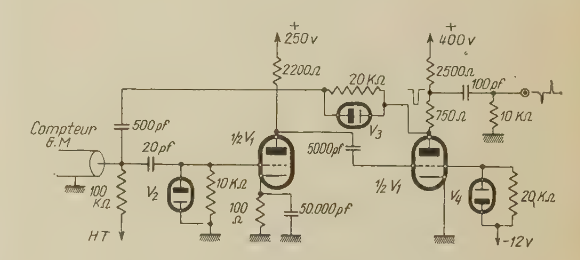


Fig. 1. — Détails du circuit de limitation de la décharge.

V_1 = double triode ECC 81; V_2, V_3 et V_4 = diodes au germanium OA 53. Les diodes V_2 et V_4 servent à accélérer le retour du circuit à son état initial dans le cas des taux de comptage élevés. La résistance de 20 kΩ, qui est branchée aux bornes de la diode V_3, sert à augmenter la sensibilité du circuit, en empêchant une partie de l'impulsion fournie par le compteur de s'écouler à travers la capacité de 500 pF. Mais dès que la réaction s'amorce, cette résistance se trouve pratiquement court-circuitée par V_3.

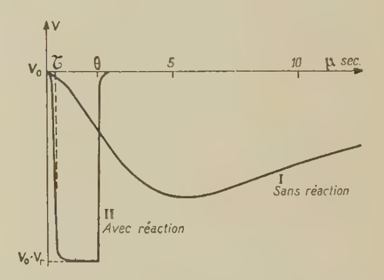


Fig. 2. — Allure des impulsions sans et avec réaction.

Le circuit à réaction commence à agir après un temps τ inférieur à 10^{-7} s, lorsque l'impulsion a atteint quelques dixièmes de volts. Celle-ci prend alors la forme imposée par le monovibrateur rapide (courbe II). En l'absence du circuit à réaction, l'impulsion obtenue est celle de la courbe I.

le début de l'impulsion. D'autre part, le front de l'impulsion de réaction est suffisamment raide et son amplitude V_r suffisamment grande — elle peut atteindre plusieurs centaines de volts — pour que la chute de tension provoquée sur le fil arrête immédiatement le développement de la décharge dont la propagation se limite alors à une longueur $l = v\tau \sim 5$ mm, puisque la vitesse de propagation v de la décharge est de l'ordre de 5.10^{-6} cm.s^{-1}.

Bien entendu, pour une certaine valeur V_r de la tension de réaction, on utilisera toujours une surtension V_s au-dessus du seuil du compteur un peu inférieure à V_r. En effet, dès que l'impulsion du compteur dépasse une valeur de l'ordre de quelques dizièmes de volt, la réaction s'amorce et ramène la tension aux bornes du compteur de la tension de repos V_0 à $V_0 - V_r$ dans un laps de temps de l'ordre de 2.10^{-7} s, déterminé par la pente du front de l'impulsion de réaction. Si $V_r > V_s$, l'avalanche s'arrêtera. Dans le cas contraire, la décharge continuera à se développer et à se propager. En effet, pendant la durée de l'impulsion de réaction, la multiplication des charges subsistera, bien qu'à un taux inférieur au taux normal, mais elle reprendra sa valeur initiale, aussitôt que cette impulsion aura passé. On obtient ainsi des caractéristiques illustrées par la figure 3, dans laquelle la courbe en trait plein correspond au circuit normal sans réaction et la courbe en pointillés au circuit étudié pour $V_r = 300$ Volts.

On constate effectivement que l'application de la réaction entraîne une augmentation de la longueur du palier et une augmentation de comptage d'autant plus importante que le taux de comptage est lui-même plus élevé. Cette augmentation résulte de la diminution du temps mort du compteur.

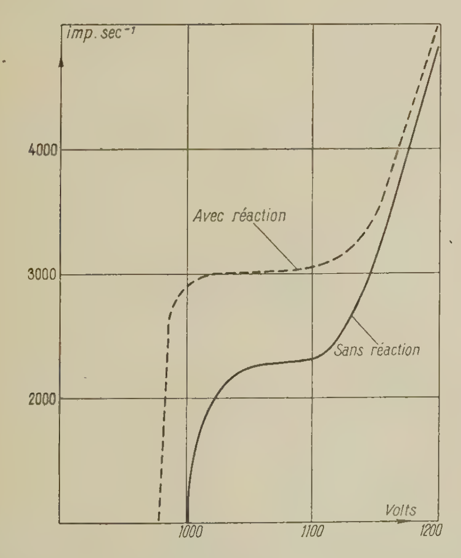


Fig. 3. — Paliers d'un compteur usagé, obtenus avec et sans circuit de limitation de la décharge.

On notera l'allongement du palier et l'augmentation du comptage résultant de la diminution du temps mort, lorsqu'on passe du premier au second montage (comparer avec la figure 4).

Notons que dans la plupart des cas on n'aura aucun intérêt à travailler avec des valeurs de V_s très élevées et que l'on pourra ainsi se borner à des tensions $V_r \simeq 100$ Volts.

3. Les mesures effectuées avec le dispositif décrit nous ont permis de vérifier que les trois effets énumérés plus haut se trouvaient nettement

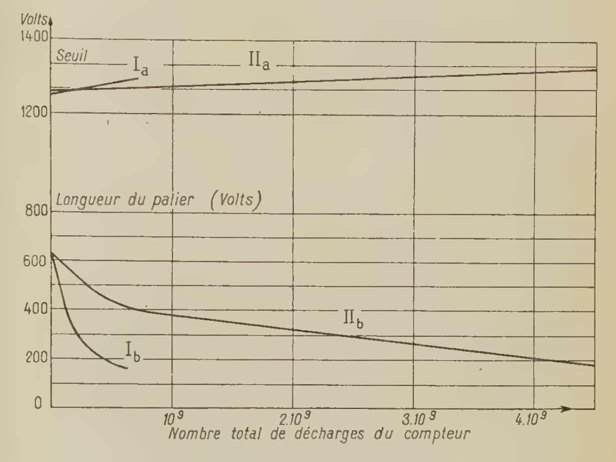


Fig. 4. — Évolution du seuil (courbes I_a et II_a) et du palier (courbes I_b et II_b), en fonction du nombre total de décharges du compteur.

La longueur du palier est définie par la différence des deux surtensions pour lesquelles le taux de comptage s'écarte de 10 pour 100 de part et d'autre du milieu du palier. Les courbes I_a et I_b correspondent à un compteur sans circuit de limitation de la décharge, et les courbes II_a et II_b à un compteur du même type mais dont la décharge a été limitée.

atténués. C'est ainsi que, en soumettant à un rayonnement intense (2.10^4 imp.s^{-1}) deux compteurs, ayant des caractéristiques aussi voisines que possible, associés respectivement à un circuit sans et avec réaction, on constate une évolution plus rapide du seuil et de la longueur du palier du premier compteur (*fig.* 4).

On obtient, d'autre part, une réduction très appréciable du temps mort du compteur dont la mesure était effectuée par une méthode des coïncidences retardées, qui sera décrite ultérieurement [8].

On trouve qu'avec le type de compteur utilisé (diamètre 25 mm, longueur utile 50 cm; remplissage en cm Hg: He, 60; A, 0,4; alcool, 1,2) le temps mort η passe de 190 μs à une valeur η_r inférieure à 10 μs. Cette réduction $\Delta\eta = \eta - \eta_r$ est due à ce qu'une faible tranche du compteur, déterminée approximativement par l, se trouve affectée par la décharge et présente un temps mort habituel, tandis que le reste du compteur demeure dans des conditions normales de fonctionnement. Dans ce cas particulier, les pertes respectives sont de 10 et 0,2 pour 100 pour un taux de comptage de 10^3 imp.s^{-1}.

Une méthode graphique très simple permet de trouver rapidement la valeur de $\Delta\eta$. On a

$$n_0 = \frac{n}{1 - \eta n} = \frac{n_r}{1 - \eta_r n_r},$$

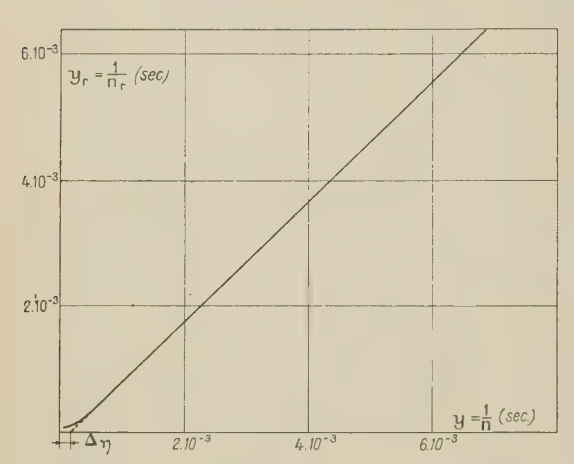


Fig. 5. — Détermination graphique de $\Delta\eta = \eta - \eta_r$.

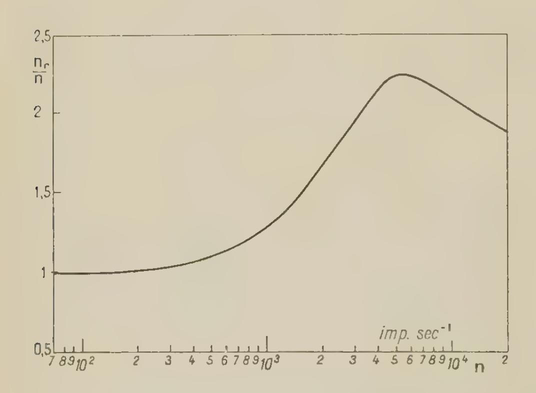


Fig. 6. — Courbe de $\frac{n_r}{n}$ en fonction de η.

Elle illustre l'influence du dircuit décrit sur la récupération d'une proportion notable d'impulsions perdues avec un circuit normal. La partie décroissante de la courbe est due au fait bien connu de la diminution du temps mort d'un compteur aux comptages élevés.

où n et n_r représentent, respectivement, les taux de comptage réels, mesurés sans et avec réaction, et n_0 le taux que l'on aurait obtenu, si η était nul. En posant

$$y = \frac{1}{n} \quad \text{et} \quad y_r = \frac{1}{n_r},$$

on obtient

$$y_r = y - (\eta - \eta_r).$$

On trace y_r en fonction de y et l'on extrapole la droite ainsi obtenue jusqu'à son intersection avec l'axe des y. L'abscisse à l'origine donne alors directement $\Delta\eta$ (*fig.* 5).

On remarquera que pour des valeurs de y supérieures à $0{,}67.10^{-3}$ s, c'est-à-dire pour des taux de comptages n inférieurs à $1{,}5.10^3$ imps.$^{-1}$, les points se placent sur une ligne droite, ce qui signifie que $\Delta\eta$ conserve une valeur constante dans cette région. Pour des comptages supérieurs, $\Delta\eta$ subit une diminution marquée. Comme on a toutes raisons de croire que η_r demeure constant, on peut en déduire que c'est η qui diminue avec des taux de comptages croissants. Ce fait est d'ailleurs en accord avec les résultats signalés par d'autres auteurs (Collinge [3]), ainsi qu'avec nos propres résultats obtenus à l'aide d'un dispositif à coïncidences retardées [8]. La courbe de la figure 6 représente $\frac{n_r}{n}$ en fonction de n. Elle illustre l'influence du circuit décrit sur la récupération d'une proportion notable des impulsions perdues avec un circuit normal. Cette récupération provient évidemment de la réduction $\Delta\eta$ du temps mort. Pour $n <\simeq 2.10^2$ imp.s^{-1}, $n \simeq n_r$: l'effet de récupération est négligeable, car les pertes le sont également. Cet effet s'accentue jusqu'à $n \simeq 5.10^3$ imp.s^{-1}; mais pour des comptages encore plus élevés, on observe une réduction, déjà mentionnée, de η, ce qui entraîne en même temps une atténuation sensible de l'effet de récupération.

Signalons, enfin, un autre avantage de la forme d'impulsion obtenue : en différentiant le front arrière de celle-ci, on obtient immédiatement une impulsion d'amplitude appréciable, retardée de θ. Le montage décrit permet ainsi de simplifier sensiblement des circuits comportant des coïncidences retardées.

4. On peut affirmer, en conclusion, que le montage décrit, limitant la décharge du compteur et qui ne comporte qu'une seule double triode, conduit à une amélioration importante des caractéristiques des compteurs G.-M.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Simpson J. A. — *Phys. Rev.*, 1944, **66**, 39.
[2] Hodson A. L. — *J. Sc. Inst.*, 1948, **25**, 11.
[3] Collinge B. — *Proc. Phys. Soc.*, G. B., 1950, **63**, 15.
[4] Cosyns M. — Communication privée.
[5] Elliot H. — *Proc. Phys. Soc.*, G. B., 1949, **62**, 369.
[6] Den Hartog H. et Muller F. A. — *Physica*, 1950, **16**, 26.
[7] Porter W. C. et Ramsey W. E. — *J. Frank. Inst.*, 1952, **254**, 153.
[8] Picard E. et Rogosinski A. — *J. Physique Rad.* (sous presse).

L'EXCITATION DE LA LUMINESCENCE PAR LES CHAMPS ÉLECTRIQUES VARIABLES. EFFET PRIMAIRE

Par Georges DESTRIAU (1).
Laboratoire de luminescence du P. C. B. Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — L'auteur montre que l'excitation de lumière par les champs électriques variables ne saurait être attribuée à une excitation secondaire produite notamment par des effluves formées dans des microbulles résiduelles de gaz adsorbés.

Introduction. — Dans un Mémoire récent [1], Herwelly met en doute la réalité du phénomène d'électrophotoluminescence et plus particulièrement la possibilité d'exciter directement la luminescence sous la seule action des champs électriques variables. Pour cet auteur l'émission lumineuse observée serait un phénomène secondaire provoqué par l'excitation de la substance grâce à la lumière émise par des effluves formées dans les microbulles résiduelles qui proviendraient soit de l'air adsorbé par les cristaux, soit même encore des produits gazeux produits par la décomposition des isolants.

Dans ses expériences, Herwelly utilise des tensions considérables de plusieurs milliers de volts (jusqu'à 15 000 V) et des cellules très épaisses. De telles conditions sont déjà par elles-mêmes peu favorables à l'observation d'un phénomène pur et j'ai eu l'occasion de discuter déjà de l'opportunité d'utiliser des cellules très minces et des tensions très faibles ne devant pas excéder quelques centaines de volts [2].

On réalise actuellement et couramment des cellules de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur qui, sous le secteur alternatif industriel de 110 V 50 Hz émettent, une luminescence suffisamment intense pour conduire à des résultats utilisables industriellement.

Bien que la réalité d'une excitation propre par la seule action du champ ait été déjà discutée et bien que de nombreux travaux aient été maintenant réalisés sur ce sujet à l'étranger, j'ai cru utile de monter de nouvelles expériences propres à confirmer la réalité du phénomène.

Rôle néfaste des bulles accidentelles. — Si, comme le suggère Herwelly, la formation d'effluves est nécessaire, on devrait observer une amélioration de la brillance en utilisant non pas un diélectrique solide ou liquide, mais simplement de l'air; or, je l'ai déjà signalé, aux basses tensions les bulles d'air se découpent en sombre sur la surface illuminée de la cellule. La figure 1 montre l'apparence d'une cellule utilisant comme diélectrique de l'huile de lin et dans laquelle on a laissé subsister sciemment une large bulle; celle-ci, sous une tension d'excitation de 200 V, apparaît absolument en sombre. En élevant considérablement la tension vers 1000 ou 2 000 V à la limite de rupture de l'isolant, on peut finalement faire apparaître une effluve dans la bulle, mais alors la coloration violacée de cette effluve tranche sans aucun doute possible avec la luminescence générale excitée par le champ.



Fig. 1. — Cellule à diélectrique liquide avec bulle d'air incorporée. Aux faibles tensions (inférieures à 300 V), la bulle se détache en sombre sur la surface illuminée.

Des questions élémentaires d'électrostatique montrent qu'au niveau de la bulle d'air le champ électrique est précisément moins intense à l'intérieur des cristaux, ainsi, malgré la production favorisée d'effluves, ces cristaux soumis à un champ moins intense s'illuminent moins facilement.

Herwelly signale encore la détérioration des huiles par les champs très intenses et il invoque précisément un effet de « pointe » aux aspérités des

(1) Je tiens à remercier la Westinghouse Electric Corporation, qui s'est intéressée à ce travail et qui m'a fourni gracieusement des produits et du matériel.

microcristaux. Cette action du champ est d'ailleurs connue, mais on peut réaliser des cellules électrophotoluminescentes en utilisant tout autre isolant solide. Si l'on réalise d'ailleurs une cellule en fixant les cristaux par un mince vernis, le diélectrique étant fourni principalement par une huile, cette cellule, soumise à des tensions très élevées (à la limite de rupture de l'isolant), se détériore à la longue et sa brillance baisse tandis que la surface devient irrégulièrement lumineuse, mais il suffit alors de remplacer l'huile usagée par de l'huile fraîche pour rendre à la cellule tout son éclat et sa régularité primitive. Ainsi la cellule se trouve en quelque sorte régénérée précisément en ôtant les discontinuités d'isolant susceptibles de faciliter la formation des effluves.

La formation des effluves est-elle d'ailleurs possible ? Il est certain qu'il est très difficile de dégazéfier totalement la surface des microcristaux, mais que peuvent être les dimensions de ces microbulles résiduelles dans des couches dont l'épaisseur ne dépasse pas deux à trois centièmes de millimètre ?... La formation d'effluves suppose le phénomène d'ionisation par choc et celui-ci ne peut se produire que si l'épaisseur de gaz est suffisante et en tout cas très grande vis-à-vis du libre parcours moyen; or, ces microbulles, si elles existent, ne peuvent avoir que des dimensions très petites devant celles des cristaux. En admettant pour ces bulles une épaisseur de l'ordre du centième de la taille des cristaux, cela conduit à des dimensions de l'ordre du dixième de micron, c'est-à-dire tout juste de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen, donc de dimensions très insuffisantes pour que puisse s'y produire le phénomène d'ionisation par choc.

Enfin, une cellule de deux à trois centièmes de millimètres d'épaisseur possède un seuil de visibilité de l'ordre de 20 V; dans de telles conditions les particules chargées sont incapables d'acquérir, dans ces microbulles, l'énergie nécessaire pour produire une excitation quelconque. J'ajoute que dans un travail antérieur, j'ai pu produire l'excitation dans le vide [3], ainsi que l'a d'ailleurs réalisé de même récemment Luke Thorington [4].

Discrimination facile des substances fluorescentes à la lumière violette des effluves et des substances sensibles au champ. — Un autre fait remarquable est la rareté des substances convenablement sensibles à l'action des champs électriques alors que la plupart des substances fluorescentes s'illuminent de manière appréciable à la lumière des effluves.

Les substances sensibles aux champs électriques sont, en général, peu fluorescentes; certains auteurs tels que Payne, Magger, Jerome [5] ont même expérimenté des substances sensibles au champ et dépourvues de toute photoluminescence appréciable. Inversement, certaines substances, comme les halophosphates, très sensibles à l'ultraviolet et notamment à la lumière émise par l'effluve sont pratiquement insensibles à l'action du champ. On peut ainsi réaliser avec un halophosphate deux genres de cellules, l'une à diélectrique d'air, l'autre à diélectrique solide ou liquide; pour une tension suffisamment élevée (supérieure à 500 V), la cellule à air s'illumine seule sous l'action des effluves, tandis que la cellule à diélectrique solide ou liquide ne s'illumine pas, ce qui prouve bien que, même à ces tensions élevées, il n'y a pas d'effluves dans les microbulles adsorbées par les cristaux d'halophosphate et emprisonnées dans la masse du diélectrique. Avec l'une des substances modernes sensibles à l'action du champ, c'est évidemment l'inverse qui se produit et pour des tensions d'ailleurs beaucoup plus faibles, la cellule à diélectrique solide s'illumine et non point la cellule à air.

Les documents bibliographiques d'Herwelly paraissent d'ailleurs incomplets et assez anciens puisqu'ils s'arrêtent à 1942. Le cas de la sensibilité exceptionnelle, remarquable pour l'époque, de l'ancien ZnS Guntz 13 et les champs relativement faibles nécessaires pour son excitation troublent quand même cet auteur qui prétend interpréter la luminescence de ce composé par un phénomène identique à celui du renforcement électrique de la phosphorescence observé par Gudden et Pohl; or, l'apparence du phénomène d'illumination fugace de Gudden et Pohl est absolument différente, il s'agit d'un phénomène très bref [6] dont le déclin est très rapide dans les fractions de seconde suivant l'application du champ. L'excitation de l'électroluminescence pure, au contraire, est un phénomène permanent qui persiste sans défaillance même pour des actions prolongées durant plusieurs heures consécutives.

Au demeurant, la sensibilité du sulfure Guntz 13 est maintenant largement atteinte et même dépassée par les nouveaux produits à base de sulfure, d'oxyde ou même de silicate de zinc préparés spécialement.

Étude spectrographique de la lumière émise. — L'étude spectrographique de la lumière émise montre d'une manière frappante l'absence de toute excitation secondaire. Les clichés de la figure 2 ont été obtenus avec un sulfure de zinc au manganèse. Cette substance a été choisie parce que précisément légèrement photoluminescente. Le cliché (*a*) a été réalisé avec une cellule à diélectrique d'air et une tension suffisamment élevée pour qu'il s'y produise des effluves, les raies d'étincelle du gaz apparaissant très nettement sur la photographie, le cliché (*b*) représente enfin le spectre d'une cellule électrophotoluminescente à diélectrique solide dont le spectre est parfaitement continu, la luminescence excitée est nettement plus intense et, bien que le cliché soit davantage exposé, il n'y apparaît aucune

trace de raies d'étincelle, ce qui confirme bien l'absence totale de toute effluve.

Il y a lieu de noter, d'ailleurs, que dès 1942 j'avais publié des clichés sur lesquels n'apparaissaient aucune raie d'étincelle.

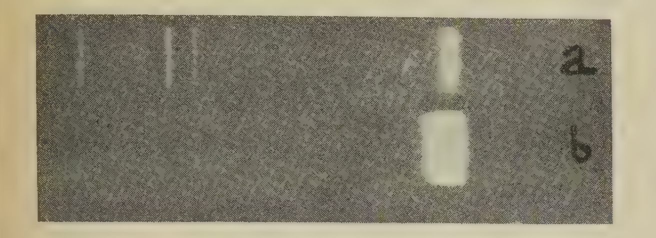


Fig. 2. — *En haut* (*a*), spectre émis par une cellule comportant une pellicule d'air, la tension étant suffisamment élevée pour produire une effluve visible.
En bas (*b*), spectre émis par la même cellule, l'air ayant été remplacé par une couche d'isolant liquide. Bien que la luminescence soit nettement plus forte dans ce cas, il n'apparaît aucune raie d'étincelle.

Décalage des ondes de brillance sur les ondes de tension. — La luminescence excitée par les champs sinusoïdaux évolue au cours d'une période et cette courbe périodique brillance-temps que nous avons dénommée « onde de brillance » se présente avec une légère avance de phase sur l'onde de tension [7]. Sur la figure 3, je représente une telle onde de brillance relevée à l'oscillographe par l'intermédiaire d'un montage à multiplicateur d'électrons.

Si maintenant on réalise une cellule à diélectrique

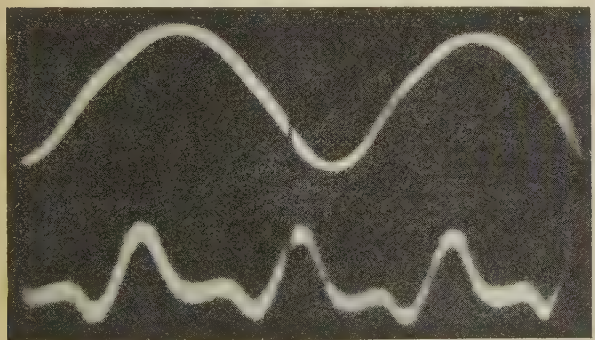


Fig. 3. — Onde sinusoïdale de champ (en haut) et onde de brillance excitée (en bas).

d'air et qu'on y applique une tension suffisamment élevée pour obtenir la formation d'une effluve, on constate que l'onde de brillance de cette cellule à effluve se trouve nettement plus encore décalée en avant. Ainsi, pour une même substance tout à la fois légèrement fluorescente et suffisamment électroluminescente, les deux luminescences excitées par l'effluve ou par le champ ne se présentent pas en phase.

Pour illustrer cette remarque, j'ai fait réaliser une cellule mixte dans laquelle : sur la couronne périphérique, la substance sensible est incorporée dans un diélectrique solide (cellule électrophotoluminescente) et, sur la couronne centrale, la substance sensible est simplement maintenue dans l'air (cellule à effluves). On choisit une substance électroluminescente légèrement fluorescente dans l'effluve et l'on applique une tension suffisamment élevée pour que l'illumination des deux régions ait à peu près la même intensité. On photographie l'ensemble à travers un disque tournant percé d'une fente et entraîné par un moteur synchrone à quatre pôles. On obtient ainsi deux croix nettement décalées

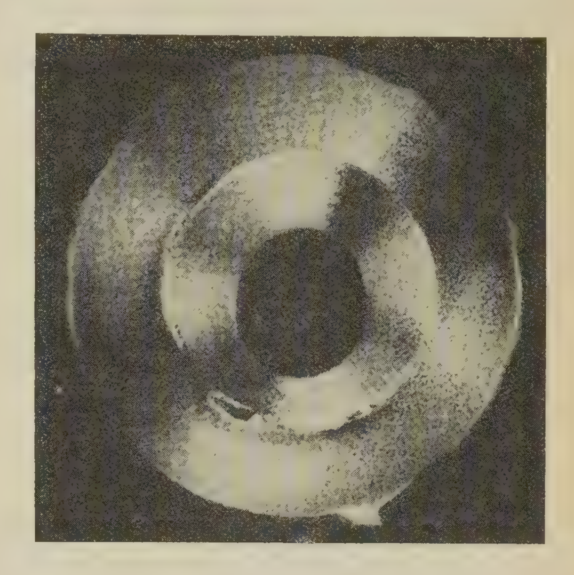


Fig. 4. — Deux cellules constituées avec la même substance, l'une à diélectrique solide (sans effluve), l'autre à air (illumination par l'effluve) sont photographiées à travers une fente entraînée par un moteur synchrone. Les deux croix sont nettement décalées l'une sur l'autre.

l'une sur l'autre (*fig.* 4). L'effluve est en avance de un huitième de période environ sur l'électroluminescence pure.

Pour obtenir des régions de brillances comparables, on est obligé de donner à la cellule à air une épaisseur un peu plus élevée afin que l'effluve s'y produise d'une manière suffisamment nourrie, mais j'ai pu vérifier que, pour des cellules à effluves différentes, le décalage est à peu près indépendant de l'épaisseur et de la tension appliquée, le décalage de l'effluve sur la tension étant à peu près égal à un quart de période. Pour la cellule électrophotoluminescente, le décalage se modifie très légèrement lorsque le champ maximum varie, mais ces variations, dont l'amplitude n'est guère que de 1/40e de période [7], restent faibles vis-à-vis des décalages importants observés.

Conclusions. — Le travail d'Herwelly ne tient

pas suffisamment compte des travaux postérieurs à 1942 et dont certains ont été réalisés dans son propre pays à Vienne par Przibram. Les conditions expérimentales, tensions excessives et cellules trop épaisses, sont impropres à l'observation d'un phénomène pur; cette remarque est confirmée par la complaisance étonnante avec laquelle les substances les plus diverses ont été illuminées par cet auteur, alors qu'en réalité les substances électroluminescentes sensibles sont extrêmement rares, ce n'est d'ailleurs que dans ces dernières années qu'on a pu en préparer d'une manière un peu systématique.

Il ne se produit pas et il ne peut pas se produire d'effluves dans les cellules à diélectrique solide de deux à trois centièmes de millimètre d'épaisseur alimentées sous des tensions pouvant être inférieures à 100 V. Ces résultats sont confirmés par l'étude des spectres émis qui ne présentent aucune raie d'étincelle. Au niveau des bulles d'air systématiquement incorporées et à ces faibles tensions, les substances ne s'illuminent pas, le champ électrique à l'intérieur des cristaux y étant moins intense. Enfin lorsqu'on cherche à produire des effluves, celles-ci ne se produisent pas en phase avec la lumière excitée réellement par le champ.

Il ne peut enfin s'agir d'un effet Gudden et Pohl de réémission après irradiation préliminaire en lumière violette. L'apparence transitoire et fugace du phénomène de Gudden et Pohl ne s'accorde pas avec la luminescence stable et permanente de la lumière émise par les cellules électroluminescentes.

Manuscrit reçu le 7 janvier 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Herwelly. — *Acta Physica Austriaca*, 1951, **5**, 30.
[2] Destriau G. et Saddy. — *J. Phys. Rad.*, 1945, **6**, 12.
[3] Destriau G. — *Procès-verbaux de la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux*, 1939, p. 81.
[4] Thorington Luke. — *Spring meeting of the Electrochemical Society*, Philadelphie, mai 1952, (abstract **52**).
[5] Payne, Mager, Jerome. — *Illumin. Engin.*, 1950, p. 688.
[6] Destriau G. et Mattler J. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **13**, 205.
[7] Destriau G. et Mattler J. — *J. Physique Rad.*, 1945, **6**, 227.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 14, MAI 1953, PAGE 310.

TRANSMISSION DES ONDES HERTZIENNES PAR LES GAZ FORTEMENT IONISÉS

Par P. VERZAUX,
Institut de Physique atomique de Lyon.

Sommaire. — Cette étude a pour but d'examiner l'action de certains milieux fortement ionisés sur la transmission d'ondes électromagnétiques envoyées de l'extérieur. Nous avons plus spécialement en vue ici l'ionisation thermique intense qui se produit dans un gaz placé à la rencontre de deux ou plusieurs ondes de choc à forte pression (plusieurs milliers d'atmosphères). Dans une première partie, nous verrons dans quelles limites peut raisonnablement être compris le degré d'ionisation, en nous appuyant sur les résultats des expériences déjà faites, en particulier celles de M. Muraour, puis partant de ces données nous examinerons la propagation d'une onde hertzienne dans un tel milieu. Cela nous permettra de choisir la bande de longueurs d'onde la plus favorable à l'étude de l'ionisation, ce que l'expérience ultérieure permettra (ou non) de confirmer.

I. — Généralités.

L'ionisation thermique est un phénomène bien connu [1], [2], mais encore très peu étudié. Rappelons brièvement les faits suivants :

1° Depuis longtemps on sait que les flammes conduisent l'électricité;

2° On observe dans les spectres stellaires les raies d'un certain nombre d'éléments ionisés;

3° Récemment les gaz incandescents sortant des propulseurs par jet ont fait l'objet de recherches [1] et [2], car on avait constaté qu'ils réfléchissaient les ondes centimétriques des radars;

4° La colonne positive des arcs à incandescence renferme un « plasma » ionique à forte densité qui ne peut être produit que par les chocs des atomes entre eux, les électrons ayant une énergie insuffisante pour ioniser par choc;

5° Enfin, MM. Muraour et Michel Lévy ont constaté, dès 1937, que la rencontre d'ondes de choc à forte pression produit des éclairs très intenses. Le phénomène qui est à la base de ces éclairs est

une forte ionisation thermique pour laquelle nous voudrions trouver un nouveau moyen d'étude expérimentale (*voir* le travail fait à l'Institut de Physique atomique [5]).

1. Évaluation du degré d'ionisation d'un gaz comprimé par deux ondes de choc.—*a.* Données préliminaires. — En étudiant le spectre de la lumière produite, MM. Muraour et Lévy ont constaté que, dans le cas de l'argon, si l'on assimile ce spectre à celui d'un corps noir, la température obtenue était de 35 000°. La pression dans les ondes de choc étant de plusieurs milliers d'atmosphères, nous pouvons admettre comme grandeurs physiques caractérisant le gaz

$$p = 10\,000 \text{ atm}, \qquad T = 35\,000^\circ.$$

Il y a plusieurs objections d'après lesquelles on ne peut admettre que le gaz ainsi comprimé rayonne comme un corps noir. Il faudrait, pour que cela soit réalisé, que toute l'énergie fournie au gaz soit également répartie entre tous les degrés de liberté à raison de $\frac{1}{2}kT$ par degré de liberté. C'est seulement à ce moment qu'on peut parler sans équivoque de la température du gaz.

Or, d'après les idées admises actuellement [2], quand un gaz subit une transformation physique ou chimique brutale, l'énergie cédée au gaz est d'abord transformée uniquement en énergie cinétique des atomes ou molécules du gaz. Les chocs ont alors pour effet :

— D'une part, de répartir les vitesses suivant la loi de Maxwell, répartition très vite atteinte au bout de dix chocs en moyenne;

— D'autre part, de répartir l'énergie entre les degrés de liberté de rotation, oscillation, dissociation, ionisation. Tant que cet équilibre n'est pas réalisé, il y a excès d'énergie cinétique de translation.

Dans le cas de l'argon, gaz monoatomique, il ne peut s'agir que de l'établissement de l'équilibre au point de vue translation et ionisation. Ce dernier équilibre, d'après Jost, ne s'établit qu'au bout de 10^9 chocs. Or le nombre de chocs subit par un atome d'un gaz à 10 000 atm et 35 000° en 1 s est de l'ordre 5.10^{12}. La durée du phénomène étant de l'ordre de la microseconde, l'atome a subi de l'ordre de 10^6 chocs et nous sommes très loin des conditions d'équilibre.

Il est fort probable que la température de 35 000° soit très loin de la température correspondant à l'énergie cinétique des particules. Nous l'admettrons néanmoins en première approximation, quitte à élargir dans d'assez grandes limites la zone des valeurs trouvées.

En conséquence, l'équation de Saha qui donne le degré d'ionisation en admettant que l'ionisation est un phénomène chimique obéissant à la loi d'action de masse est inapplicable. Nous suivrons une méthode semblable à celle de Saenger [1] et [2] qui admet une sorte « d'équilibre dynamique ». Notons qu'il n'est pas logique d'admettre une donnée expérimentale basée sur la réalisation de l'équilibre thermique et de renoncer à cette hypothèse dans les calculs ultérieurs.

b. Calcul. — Nous admettrons que l'ionisation est possible, si l'énergie relative de deux atomes qui entrent en collision exprimée en volts est supérieure à $2V_i$, V_i étant le potentiel d'ionisation de l'argon (15,7 V). En effet, dans ces conditions, l'énergie relative des deux atomes par rapport à leur centre de gravité est V_i, l'énergie du centre de gravité étant en moyenne V_i.

Or la probabilité pour que deux atomes d'un gaz se heurtent avec la vitesse relative v_r, v_r étant la vitesse probable est [9] :

$$P(v_r)\,dv_r = e^{-\frac{v_r^2}{2v_0^2}} \frac{v_r^3}{2v_0^4}\,dv_r.$$

Posons

$$\frac{1}{2}Mv_r^2 = 2Ve,$$

e charge d'un électron, M masse atomique du gaz.

Nous avons, d'autre part,

$$\frac{1}{2}Mu^2 = \frac{3}{2}kT = eV_0 \qquad \text{et} \qquad v_0^2 = \frac{2}{3}u^2;$$

on en déduit

$$P(v_r)\,dv_r = \frac{9}{4}e^{-\frac{3}{2}\frac{V}{V_0}}\frac{V\,dV}{V_0^2}.$$

Prenons comme variable réduite $\frac{3}{2}\frac{V}{V_0} = x$,

$$P(v_r)\,dv_r = e^{-x}x\,dx.$$

Pour avoir la probabilité d'ionisation, il faut multiplier cette probabilité de collision par la probabilité qu'une collision produise une ionisation. D'après Massey et Burhop [3], la section de choc d'ionisation peut être considérée comme une fonction linéaire de $V - V_i$ jusqu'à des valeurs de V de l'ordre de 500 V

$$\sigma_i = \frac{V - 15,7}{400}\pi a_0^2, \qquad \text{avec} \quad \pi a_0^2 = 8,8.10^{-17}.$$

La probabilité pour qu'une collision produise une ionisation est

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_0} = \frac{V - V_i}{400}\frac{\pi a_0^2}{4\pi a_1^2}.$$

Or l'argon a cette propriété défavorable pour nous de présenter un effet Ramsauer prononcé : a_1 varie beaucoup avec l'énergie des particules en collision.

Pour ne pas trop compliquer le calcul, cette complication n'introduisant d'ailleurs que des conséquences secondaires, nous prendrons une valeur moyenne de a_1,

$$a_1 = 1,7.10^{-8} \text{ cm}, \qquad \text{d'où} \quad \pi a_1^2 = 9,07.10^{-15},$$

d'où probabilité d'ionisation

$$P_i(V)\,dV = P(v_r)\,dv_r \frac{V-V_i}{400}\,\frac{\pi a_0^2}{4\pi a_1^2} = \frac{1}{4}\,e^{-x} x\,dx \frac{V-V_i}{4\,000}.$$

Or

$$\frac{V-V_i}{4\,000} = \frac{\frac{3}{2}\frac{V_0}{V} - \frac{3}{2}\frac{V_i}{V_0}}{6\,000} V_0 = \frac{x-x_i}{6\,000} V_0,$$

avec

$$V_0 = \frac{35\,000}{7\,730} = 4,5 \text{ V} \quad (1 \text{ V correspond à } 7\,730°),$$

$$\frac{V_i}{V_0} = \frac{15,7 \text{ V}}{4,5 \text{ V}} = 3,5, \qquad x_i = \frac{3}{2} \times 3,5 = 5,25,$$

d'où

$$P_i = \frac{V_0}{6\,000 \times 4}\int_{x_i}^{X} e^{-x} x(x-x_i)\,dx, \qquad \text{avec} \quad X = 150.$$

Calculons l'intégrale

$$I_1 = \int_{x_i}^{X} e^{-x} x^2\,dx = (-x^2 e^{-x})_{x_i}^{X} + \int_{x_i}^{X} 2x\,e^{-x}\,dx$$
$$= x_i^2\,e^{-x_i} + 2\int_{x_i}^{X} x\,e^{-x}\,dx, \qquad \text{car} \quad X e^{-X} \# 0,$$

$$\int_{x_i}^{X} x\,e^{-x}\,dx\,(-x\,e^{-x})_{x_i}^{X} + \int_{x_i}^{X} e^{-x}\,dx = x_i\,e^{-x_i} + e^{-x_i},$$

d'où

$$I_1 = (x_i^2 + 2x_i + 2)\,e^{-x_i},$$

$$\int_{x_i}^{X} e^{-x} x(x-x_i)\,dx = x_i^2\,e^{-x_i} + 2(x_i\,e^{-x_i} + e^{-x_i}) - x_i(x_i\,e^{-x_i} + e^{-x_i}) = (x_i+2)\,e^{-x_i}.$$

Finalement

$$P_i = \frac{V_0}{24\,000}(x_i+2)\,e^{-x_i} = 10^{-3}\left(1 + \frac{2}{x_i}\right)e^{-x_i}.$$

En faisant $x_i = 5,25$, nous trouvons

$$P_i = 0,7.10^{-5}.$$

Il est probable que ce chiffre est pessimiste, car :

Nous avons négligé l'ionisation cumulative qui peut être importante étant donné la fréquence élevée des chocs. L'argon présente en effet deux niveaux métastables à 11,5 et 11,6 V.

L'énergie existant surtout sous forme cinétique, il est fort possible que cette « température cinétique » soit plus élevée que la température moyenne de 35 000°. Or la fonction trouvée est une fonction rapidement décroissante de x_i.

On a effectivement trouvé (expériences du Professeur Goercke) par des mesures de réflexion d'ondes hertziennes sur les gaz incandescents des propulseurs par jets dont la température est de l'ordre de 1600° K des concentrations ioniques de l'ordre de 10^{-6}.

La valeur trouvée peut être considérée comme une limite inférieure. En supposant que tous les chocs pour lesquels l'énergie relative des particules est supérieure ou égale à $2V_i$ donnent lieu à une ionisation, on trouverait

$$P_i = \int_{x_i}^{\infty} x\,e^{-x}\,dx = (x_i+1)\,e^{-x_i} = 3,5.10^{-2}.$$

I étant le rapport du nombre des atomes ionisés au nombre total, on peut considérer que l'on a

$$10^{-5} < I < 10^{-2},$$

a valeur la plus probable étant vraisemblablement de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3}.

2. **Grandeurs thermodynamiques relatives au milieu considéré.** — *Nombre d'atomes* par unité de volume. — De la formule $pv = NkT$, k étant la constante de Boltzmann, on déduit facilement

$$N_{\text{atomes/cm}^3} = 7,34.10^{21}\,\frac{p_{\text{atm}}}{T(°K)}$$

et la densité ionique, la densité des électrons étant égale à celle des ions positifs

$$N_i = 7,34.10^{21}\,I\,\frac{p}{T}.$$

Dans le cas considéré, $p = 10\,000$ atm, $T = 35\,000°$,

$$N = 2,1.10^{21} \qquad \text{et} \qquad 2.10^{16} < N_i < 2.10^{19}.$$

N_i est de l'ordre de grandeur des densités cubiques déjà trouvées pour les ondes de choc ([6], en note)

$$5.10^{18} < N_i < 2.10^{20}.$$

Vitesse quadratique moyenne des atomes. — Elle est donnée par

$$\frac{1}{2}Mu^2 = \frac{3}{2}kT,$$

d'où

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 1,37.10^{16} \times 35\,000}{40 \times 1,67.10^{-24}}} = 4\,600 \text{ m/s}.$$

Vitesse probable

$$v_0 = \sqrt{\frac{2}{3}}\,u = 0,816\,u = 3\,750 \text{ m/s}.$$

Vitesse moyenne

$$v = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\,u = 0,922\,u = 4\,240 \text{ m/s}.$$

Vitesse quadratique moyenne des électrons :

$$u_e = u\sqrt{\frac{m}{\mu}} = 1{,}24.10^8 \text{ cm/s.}$$

Vitesse moyenne

$$V_e + 0{,}922\, u_e = 1{,}14.10^8 \text{ cm/s.}$$

Libre parcours moyen des électrons

$$\lambda_e = \frac{1}{N\pi a_1^2} = \frac{1}{2{,}1.10^{21} \times \pi \times 2{,}89.10^{-16}},$$

en prenant comme précédemment $a_1 = 1{,}7$ Angot

$$\lambda_e = 0{,}52.10^{-6} \text{ cm.}$$

Nombre moyen de chocs par seconde pour un électron :

$$\nu = \frac{v_e}{\lambda_e} = \frac{1{,}14.10^8}{0{,}52.10^{-6}} = 2{,}19.10^{14}.$$

Ce nombre est certainement très imprécis en dehors de l'incertitude sur la température :

A cause de l'effet Ramsauer considérable dans l'argon, qui entraîne une incertitude sur a_1, pour lequel on est obligé de prendre une valeur moyenne;

Il est possible que la densité ionique par unité de volume qui est élevée entraîne une interaction ionique qui n'est plus négligeable par rapport aux énergies thermodynamiques. La « température » des électrons ne serait plus identique à celles du gaz et le calcul ne serait plus valable.

II. — Propagation d'une onde électromagnétique en milieu ionisé.

1. Calcul du courant de conduction. — Ce calcul a été fait par de nombreux auteurs. On admet que les électrons sont les seuls porteurs de charge qui participent à ce courant.

a. Formule des radioélectriciens [7]. — On suppose dans ce calcul :

Que le nombre moyen de chocs subi par un électron dans l'unité de temps est constant;.

Qu'un électron perd au cours d'un choc toute l'énergie cinétique qui lui est fournie par la composante électrique de l'onde depuis le choc précédent.

Dans ces conditions, soient ε et μ le pouvoir inducteur spécifique et la perméabilité du gaz non ionisé, qui sont sensiblement ceux du vide, ω la pulsation de l'onde.

Le champ électrique est

$$E = E_0\, e^{j\omega t},$$

j symbole des imaginaires.

Le courant de conduction produit est

$$J_C = \left[\frac{N_i e^2}{m}\,\frac{\nu}{\omega^2+\nu^2} - j\omega\frac{N_i e^2}{m}\,\frac{1}{\omega^2+\nu^2}\right]E$$

et le courant de déplacement

$$J_D = \frac{\varepsilon}{4\pi} j\omega E$$

et le courant total est

$$J_T = J_C + J_D = \left[\frac{N_i e^2}{m}\,\frac{\nu}{\omega^2+\nu^2} + j\omega\left(\frac{\varepsilon}{4\pi} - \frac{N_i e^2}{m}\,\frac{1}{\omega^2+\nu^2}\right)\right]E.$$

Tout se passe comme si le milieu ionisé avait une conductibilité

$$\sigma = \frac{N_i e^2}{m}\,\frac{\nu}{\omega^2+\nu^2}$$

et un pouvoir inducteur spécifique

$$\varepsilon' = \varepsilon - \frac{4\pi N_i e^2}{m(\omega^2+\nu^2)}.$$

Deux cas extrêmes sont intéressants à considérer :

Le nombre des chocs ν est négligeable par rapport à ω : $\nu < \omega$.

C'est, par exemple, le cas de l'ionosphère à une altitude assez élevée.

On a alors sensiblement

$$\varepsilon' = \varepsilon - \frac{4\pi N_i e^2}{m\omega^2}$$

et l'on voit que la propagation sera impossible pour les ondes de fréquence inférieure à une fréquence critique

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi N_i e^2}{m\varepsilon}} \quad \text{ou} \quad f_c = 8{,}96.10^3\sqrt{N_i}.$$

Le milieu ionisé joue le rôle d'un filtre passe-haut, les fréquences inférieures à f_c étant réfléchies.

Le nombre de chocs ν est très grand par rapport à ω. — Ce sera le cas pour notre étude, le nombre de chocs étant de l'ordre de 10^{14} par seconde. La notion de fréquence critique n'a plus de sens physique bien déterminé. Car on a

$$\sigma = \frac{N_i e^2}{m}\,\frac{1}{\nu}, \qquad \varepsilon' = \varepsilon - \frac{4\pi N_i e^2}{m\nu^2}.$$

Il y aura toujours propagation, le filtre considéré ci-dessus se trouvant très amorti.

b. Formule de Margenau [8]. — On suppose que tous les chocs sont élastiques et que le taux de perte d'énergie au cours d'un choc est $\frac{2m}{M}$.

On tient compte également de la loi de répartition des vitesses supposée maxwellienne. Cette hypothèse est légitime pourvu que le champ électromagnétique ne soit pas trop fort.

D'une façon plus précise, l'hypothèse ainsi faite

entraîne une erreur négligeable sur la forme de la fonction de répartition des vitesses pourvu que

$$\left(\frac{eE_0}{m\omega}\right)^2 < \frac{6kT}{M},$$

u étant la vitesse quadratique moyenne des atomes $u^2 = \frac{3kT}{M}$

$$\frac{eE_0}{m\omega} < u\sqrt{2}.$$

En prenant $\omega = 2\pi.10^{10}$, on trouve

$$E_0 < 24 \text{ V/cm}.$$

En admettant cette condition réalisée (elle l'est pour les petites puissances actuellement envisagées), la fonction de répartition est alors

$$f_0 = N_i\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

et l'on trouve

$$J_C = \frac{4}{3}\,\frac{e^2 E\lambda_e N_i}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}\left[K_2(x_1) - j\,x_1^{\frac{1}{2}} K_{\frac{3}{2}}(x_1)\right]; \qquad (3)$$

x_1 est un paramètre défini par

$$x_1 = \frac{m(\lambda_e\omega)^2}{2kT} = \frac{4}{\pi}\,\frac{\omega^2}{\nu^2},$$

car

$$\lambda_e = \frac{v_e}{\nu} = \frac{\sqrt{\frac{8}{3\pi}\frac{3kT}{M}}}{\nu} \qquad \text{et} \qquad \lambda_e^2 = \frac{8}{\pi}\,\frac{kT}{m}\,\frac{1}{\nu^2}$$

et

$$K_\rho(x_1) = \int_0^\infty \frac{x^\rho\, e^{-x}}{x_1 + x}\,dx.$$

La conductibilité complexe peut s'écrire

$$\sigma_c = \frac{8}{3\pi}\,\frac{N_i e^2}{m\nu}\left[K_2\left(\frac{4}{\pi}\,\frac{\omega^2}{\nu^2}\right) - j\omega\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\frac{1}{\nu}K_{\frac{3}{2}}\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\frac{\omega^2}{\nu^2}\right)\right].$$

Ici nous supposons $\frac{\omega}{\nu}$ petit, et l'on démontre alors que

$$K_2 \to 1, \qquad K_{\frac{3}{2}} \to \frac{\sqrt{\pi}}{3}.$$

Donc

$$\sigma_c = \frac{8}{3\pi}\,\frac{N_i e^2}{m}\left(\frac{1}{\nu} - \frac{j\omega}{\nu^2}\right). \qquad (4)$$

Au coefficient $\frac{8}{3\pi}$ (0,85) près, on retrouve la formule des radioélectriciens où l'on néglige ω devant ν.

Si, par contre, nous prenons $\frac{\omega}{\nu}$ grand, ou x_1 grand,

$$K_2(x_1) \to \frac{2}{x_1} \qquad \text{et} \qquad K_{\frac{3}{2}}(x_1) \to \frac{3\sqrt{\pi}}{4x_1}$$

et l'on trouve alors

$$\sigma_c = \frac{4}{3}\,\frac{N_i e^2}{m}\,\frac{\nu}{\omega^2} - j\omega\frac{N_i e^2}{m\omega^2}$$

et

$$\sigma_T = \frac{4}{3}\,\frac{N_i e^2}{m}\,\frac{\nu}{\omega^2} + j\omega\left(\frac{\varepsilon}{4\pi} - \frac{N_i e^2}{m\omega^2}\right). \qquad (5)$$

Nous retombons sur la fréquence critique

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi N_i e^2}{m\varepsilon}}.$$

En conclusion, la formule de Margenau, certainement plus proche de la réalité, nous redonne les mêmes résultats que la formule des radioélectriciens dans le cas qui nous intéresse. C'est donc celle-ci que nous adopterons, car elle est plus maniable et donne des résultats suffisamment approchés pour les besoins de la pratique.

Remarque. — Le premier terme de la formule (4)

$$\sigma = \frac{8}{3\pi}\,\frac{N_i e^2}{m}\,\frac{1}{\nu}$$

n'est autre que la formule de Langevin dans le cas des champs continus. En effet, dans ce cas, le courant de conduction est

$$J = N_i e V_x,$$

V_x étant la vitesse de dérive des électrons parallèle au champ E. Leur accélération est $\gamma = \frac{Ee}{m}$ et la vitesse moyenne entre deux chocs est

$$v_x = \frac{1}{2}\gamma\tau = \frac{1}{2}\,\frac{Ee}{m}\,\frac{1}{\nu},$$

d'où

$$J = \frac{1}{2}\,\frac{N_i e^2}{m}\,\frac{1}{\nu}E.$$

Le coefficient $\frac{8}{3\pi}$ intervient quand on tient compte de la loi de répartition des vitesses.

2. **Propagation en milieu ionisé.** — A partir des équations de Maxwell, où nous supposons que la densité électrique $\rho = 0$, c'est-à-dire que la densité des ions positifs est égale à celle des ions négatifs, soit

$$\text{rot}\,E = -\mu\frac{\partial H}{\partial t}, \qquad \text{rot}\,H = 4\pi\sigma_c E + \varepsilon\frac{\partial E}{\partial t},$$

$$\text{div}\,E = 0, \qquad \text{div}\,H = 0.$$

On déduit

$$\Delta E = 4\pi\sigma_c\frac{\partial E}{\partial t} + \mu\varepsilon\frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$$

et une équation semblable pour H.

La direction de propagation étant prise pour axe des z, la solution est de la forme :

$$E = E_0\, e^{j\omega t}\, e^{-j\frac{\omega}{c}nz},$$

avec

$$n^2 = \varepsilon\mu c^2 - j\frac{4\pi\sigma_c\mu}{\omega}c^2,$$

où $\varepsilon\mu\, c^2 = 1$ pour le vide et les gaz. Comme

$$\sigma_c = \frac{N_i e^2}{m}\left(\frac{1}{\nu} - \frac{j\omega}{\nu^2}\right),$$

$$n^2 = 1 - j\frac{4\pi\sigma_c}{\varepsilon\omega} = 1 - j\frac{4\pi}{\varepsilon\omega}\frac{N_i e^2}{m}\left(\frac{1}{\nu} - \frac{j\omega}{\nu^2}\right)$$
$$= 1 - \frac{4\pi N_i e^2}{m\varepsilon}\frac{1}{\nu^2} - j\frac{4\pi N_i e^2}{m\varepsilon}\frac{1}{\nu\omega}.$$

Posons

$$\frac{4\pi N_i e^2}{m\varepsilon} = \omega_0^2.$$

Finalement

$$n^2 = 1 - \frac{\omega_0^2}{\nu^2} - j\frac{\omega_0^2}{\nu\omega}. \qquad (6)$$

Le milieu ionisé se comporte comme un milieu d'indice complexe

$$n = p - jq,$$

la partie imaginaire correspondant à un amortissement $\alpha = \frac{q}{c}$

$$E = E_0\, e^{j\omega\left(t - \frac{p}{c}z\right)} e^{-\omega\frac{q}{c}z}.$$

3. **Traversée d'une couche ionisée par une onde électromagnétique.** — Pour achever d'examiner le problème, il faut voir ce que devient une onde électromagnétique dans la traversée d'une couche d'épaisseur δ. L'onde incidente $E_1 H_1$ arrive sur la surface de séparation des milieux 1 et 2 en donnant une onde réfléchie $E_{1+}\, H_{1+}$ et une onde transmise $E_{2-}\, H_{2-}$

$$E_{1-} + E_{1+} = E_{2-},$$
$$H_{1-} + H_{1+} = H_{2-},$$

η_1 et η_2 étant les impédances des milieux 1 et 2

$$\frac{E_{1-}}{H_{1-}} = \eta_1, \qquad \frac{E_{1+}}{H_{1+}} = -\eta_1,$$

$$\frac{E_2}{H_{2-}} = \eta_2 \qquad \text{et} \qquad n = \frac{\eta_2}{\eta_1}.$$

Le milieu 1 est le vide où un gaz à la pression atmosphérique, le milieu 2 le milieu ionisé, d'où

$$\frac{E_{2-}}{E_{1-}} = \frac{2}{n+1}, \qquad \frac{H_{2-}}{H_{1-}} = \frac{2n}{n+1}.$$

E_{1-}, H_{1-} sont en phase tandis que E_{2-} et H_{2-} ont un déphasage mesuré par l'argument de n; d'ailleurs, on a la relation

$$\frac{n}{c}E = \mu H,$$

H_2^* étant l'imaginaire conjugué de H_2, le rapport de la puissance transmise à la puissance incidente est

$$\tau_1 = \mathcal{R}\left[\frac{E_2\, H_2^*}{E_1\, H_2}\right].$$

Or

$$\frac{E_2\, H_2^*}{E_1\, H_1} = \frac{4n^*}{|n+1|^2},$$

d'où

$$\tau_1 = \frac{4p}{|n+1|^2}.$$

Pour le passage du milieu 2 au milieu 3, identique au milieu 1, nous recommençons la même opération en remplaçant n par $\frac{1}{n}$

$$\frac{E_{3-}}{E'_{2-}} = \frac{2n}{n+1}, \qquad \frac{H_{3-}}{H'_{3-}} = \frac{2}{n+1}.$$

En tenant compte de l'amortissement dans le milieu ionisé, on a finalement

$$\tau = \frac{E_{3-}}{E_1} = \frac{H_{3-}}{H_{1-}} = \frac{4|n|}{|n+1|^2}\, e^{-\frac{\omega}{c}q\delta}.$$

et le rapport des puissances est

$$\tau^2 = \left[\frac{4|n|}{|n+1|^2}\right]^2 e^{-2\frac{\omega}{c}q\delta}.$$

Il reste à étudier τ, n étant connu par son carré complexe défini par l'équation (6).

4. **Étude du coefficient de transmission.** — Nous allons faire des hypothèses simplificatrices permises par la nature du milieu. On a

$$n^2 = 1 - \frac{1}{a^2} - j\frac{1}{ax}$$

en posant

$$\frac{\nu}{\omega_0} = a, \qquad \frac{\omega}{\omega_0} = x.$$

Le paramètre a est celui qui mesure l'amortissement du filtre passe-haut considéré plus haut. Ici est toujours assez important.

En effet,

$$\omega_0 = 2\pi f_c = 2\pi \times 8{,}96.10^3\sqrt{N_i},$$

avec

$$N_i = 7{,}34.10^{21}\, I\frac{p}{T},$$

d'où

$$\omega_0 = 4{,}83.10^{13}\sqrt{\frac{Ip}{T}}.$$

Pour

$$I = 10^{-4}, \qquad \omega_0 = 2{,}6.10^{13} \qquad (\lambda_0 = 0{,}073 \text{ cm});$$
$$I = 10^{-3}, \qquad \omega_0 = 8{,}2.10^{13};$$
$$I = 10^{-2}, \qquad \omega_0 = 2{,}6.10^{14}.$$

D'autre part,

$$\nu = 4.10^{12}\frac{p}{\sqrt{T}} \qquad \text{et} \qquad a = \frac{\nu}{\omega_0} = 0{,}83.10^{-3}\sqrt{\frac{p}{I}}.$$

Pour

$$I = 10^{-4}, \qquad a = 8{,}3;$$
$$I = 10^{-3}, \qquad a = 2{,}64;$$
$$I = 10^{-2}, \qquad a = 0{,}83.$$

La partie réelle de n^2 sera donc, en module, inférieure à l'unité. D'autre part,

$$x = \frac{\omega}{\omega_0} = \frac{\frac{2\pi c}{\lambda}}{4{,}83.10^{15}\sqrt{I\frac{p}{T}}} = 0{,}39.10^{-4}\sqrt{\frac{Ip}{T}}\,\frac{1}{\lambda}.$$

La fréquence critique étant élevée, x sera petit (de l'ordre de $1/100$ ou $1/1000$).

Calculons

$$ax = 0{,}325.10^{-7}\frac{1}{\lambda}\sqrt{\frac{T}{I}},$$
$$\frac{1}{ax} = 3{,}1.10^{7}\frac{\lambda T}{T} = 1{,}65.10^{5}\lambda I.$$

Nous voyons que même avec une ionisation faible (10^{-5}) et une longueur d'onde de 3 cm, $\frac{1}{ax}$ est déjà de l'ordre de 5.

Avec une approximation suffisante, sauf pour la limite inférieure de 10^{-5}, nous pouvons prendre

$$n^2 = \frac{-j}{ax} \qquad \text{et} \qquad n = \frac{1}{\sqrt{2ax}}(1 - j).$$

Physiquement, cela signifie que le milieu ionisé se comporte comme un milieu conducteur et que E et H sont déphasés d'un quart de période. Il faut s'attendre à un amortissement important.

Nous avons

$$q = \frac{1}{\sqrt{2ax}} = 3{,}96.10^{3}\left(\frac{\lambda I}{\sqrt{T}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Nous pouvons donc écrire

$$\frac{4|n|}{|n+1|^2} \# \frac{4}{|n|} = 4\sqrt{ax} = 7{,}2.10^{-4}\left(\frac{\sqrt{T}}{\lambda I}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{10^{-2}}{(\lambda I)^{\frac{1}{2}}},$$

$$e^{-\alpha\delta} = e^{-\frac{\omega}{c}q\delta} = 10^{-2{,}7q\frac{\delta}{\lambda}} = 10^{-1{,}07.10^{4}\left(\frac{I}{\lambda\sqrt{T}}\right)^{\frac{1}{2}}\delta}$$
$$= 10^{-0{,}78.10^{3}\left(\frac{I}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}}\delta}.$$

Finalement,

$$\tau = \frac{10^{-2}}{(\lambda I)^{\frac{1}{2}}}\,10^{-0{,}78.10^{3}\left(\frac{I}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}}\delta}.$$

Il semble que l'on ait avantage à augmenter λ, ce qui a pour effet de diminuer l'exposant. Mais cet avantage est en partie perdu, parce que l'onde transmise diminue de ce fait, ce qui se traduit par la diminution du premier coefficient.

Nous allons prendre $\lambda = 3$ cm, les ondes centimétriques offrant l'avantage de pouvoir concentrer toute la puissance disponible dans un faisceau dirigé. En prenant, pour fixer les idées, $\delta = 2$ mm, nous pouvons dresser le tableau suivant :

I.	10^{-5}.	10^{-4}.	10^{-3}.	10^{-2}.
$\frac{4\|n\|}{\|n+1\|^2}$	1,83	0,58	0,183	0,058
$\alpha\delta$	0,28	0,9	2,8	9
τ	0,96	0,073	$0{,}29.10^{-3}$	$0{,}58.10^{-10}$

Conclusion. — *a.* Dans la région qui nous intéresse, c'est-à-dire pour des ionisations de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3}, l'étude de la transmission d'un faisceau d'ondes centimétriques à travers la couche ionisée doit permettre d'obtenir des renseignements sur le degré d'ionisation moyenne.

b. Ces expériences nous fourniront le degré d'ionisation et pour connaître la densité cubique N_i, il faudra connaître la pression.

c. Une erreur sur T n'aura pas des conséquences très importantes, T n'intervenant que par $T^{\frac{1}{4}}$.

Ajoutons en terminant qu'en dehors des mesures spectrographiques ou photométriques, c'est le seul moyen dont nous disposons pour étudier un milieu d'observation très difficile.

Je remercie le Professeur J. Thibaud, qui m'a suggéré ce travail, et m'a aidé dans son élaboration.

Manuscrit reçu le 24 décembre 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Goercke, Saenger et Bredt. — Sur l'ionisation et la luminescence des flammes. *Ann. Télécom.*, 1951, **6**, nos 8-9.

[2] Klein C. — L'ionisation dans les gaz incandescents des propulseurs par jets. *Ann. Télécom.*, 1951, **6**, n° 10.

[3] Massey et Burhop. — *Electronic and Ionic Impact phenomena*, Oxford, 1952, p. 531-532.

[4] Muraour. — Sur l'analogie entre les luminosités d'ondes de choc dans l'argon et les luminosités émises par les lampes à gaz rares sous pression. *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1582.

[5] Thibaud J. et Perrier D. — *Nuovo cimento*, 1951, **8**, 705.

[6] Weniger et Herman. — Spectre d'émission de l'hydrogène comprimé. *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 185.

[7] Haubert A. — L'absorption ionosphérique et le calcul des champs à distance. *Onde électrique*, 1949, p. 152 à 159.

[8] Margenau. — Conduction et dispersion des gaz ionisés pour les fréquences élevées. *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 508.

[9] Knoll, Ollendorf et Rompe. — Tables pour la décharge dans les gaz. Julius Springer, Berlin, 1935, p. 27.

ÉTUDE DE QUELQUES BÉTONS SPÉCIAUX DE PROTECTION

Par MM. J. BOURGEOIS, A. ERTAUD et J. JACQUESSON.
Commissariat à l'Énergie atomique
Service de la Pile de Châtillon.

Sommaire. — On étudie l'affaiblissement des neutrons à travers quelques bétons destinés à la protection contre le rayonnement en utilisant les neutrons thermiques de la colonne diffusante de la Pile de Châtillon.

On caractérise les neutrons par la section efficace macroscopique de transport et de capture.

Les bétons étudiés sont : béton ordinaire, béton au carbure de bore, béton au borax, béton à la serpentine et tourmaline, béton à la barytine et au carbure de bore, béton à la serpentine et au fer.

La longueur de diffusion a varié de 5,62 cm (béton ordinaire) à 1,15 cm (béton à la serpentine et tourmaline).

La densité des bétons varie de 2,3 à 3,5.

1. **Introduction.** — Cette étude est relative à la protection offerte par différents bétons spéciaux vis-à-vis du rayonnement en neutrons thermique et du rayonnement γ sortant de la colonne diffusante de la Pile de Châtillon. De nombreux travaux ont été publiés sur les propriétés protectrices des bétons [1], [2], [3], [4], mais les auteurs cités ont toujours utilisé des sources de neutrons rapides. La colonne diffusante d'une pile est une source commode de neutrons thermiques d'énergie moyenne connue [5] et pour lesquels la théorie de la diffusion permet de définir des caractéristiques bien définies.

Les idées suivantes ont présidé au choix des constituants des bétons utilisés.

1° *Protection contre les neutrons thermiques.* — La théorie élémentaire donne pour l'établissement de la densité neutronique à l'intérieur d'un écran, dans le cas d'une source plane, la formule

$$n = n_0 \, e^{-\frac{x}{L}},$$

où L est la longueur de diffusion dans le matériau considéré cette longueur est définie par

$$L = (3 \Sigma \Sigma_a)^{-\frac{1}{2}}$$

dans le cadre de la théorie élémentaire avec (1) :

$$\Sigma = \Sigma_{tr} + \Sigma_a,$$

Σ, section efficace macroscopique totale;
Σ_{tr}, section efficace macroscopique de transport;
Σ_a, section efficace macroscopique de capture.

Pour améliorer la protection, on cherche à diminuer L, en augmentant Σ_a par l'addition de noyaux capturants et Σ par l'addition de noyaux diffusants (hydrogène).

(1) Nous avons en fait, comme on le verra, utilisé une théorie plus perfectionnée et déterminé les paramètres de transport des bétons essayés.

2° *Protection contre les suprathermiques et les rapides.* — Bien que les mesures n'aient pu être effectuées pour des énergies de neutrons autres que l'énergie thermique, on peut espérer avoir amélioré le pouvoir ralentisseur en incorporant aux bétons des substances comprenant :

— Soit des noyaux de masse plutôt élevée (Fe) pour obtenir un effet de diffusion inélastique sur les neutrons rapides;

— Soit des noyaux légers (H) pour ralentir les neutrons d'énergie modérée.

3° *Protection contre les rayons* γ. — Un affaiblissement déterminé est obtenu sensiblement pour un même poids d'écran, quel que soit le matériau employé (2).

En vue de réduire l'encombrement, on a donc cherché pour certains bétons à obtenir la densité maximum (bétons « lourds »).

2. **Dispositif expérimental.** — *Plaques de béton.* — Les différents bétons à étudier ont été coulés sous forme de demi-plaques de dimensions (103 × 107 × 5 cm) (3). Deux demi-plaques s'ajustent pour former une plaque entière (*fig.* 1).

Les plaques comportent un évidement central de section carrée qui permet de mettre en place les bouchons porte-détecteur. Les détecteurs collés sur les bouchons se trouvent ainsi à des intervalles régulièrement espacés sur l'axe de la masse de béton à étudier.

L'ensemble des plaques (au nombre de trois ou quatre) est porté par un chariot qui est mis à contre la colonne diffusante, après avoir relevé le système de protection amovible, en laiton cadmié.

(2) Tout au moins, tant que l'effet Compton est prépondérant. L'emploi de noyaux lourds accentue l'avantage des écrans à densité élevée en faisant intervenir, en outre, les effets photoélectriques et de création de paires.

(3) Pour le béton au fer, l'épaisseur des demi-plaques a été réduite à 3 cm, pour la commodité des manipulations.

Le bloc parallélépipédique de béton ainsi réalisé est revêtu de cadmium sur les faces latérales et la face postérieure, de manière à éliminer la contribution des neutrons erratiques venant de toutes les directions du local de la pile.

Les dimensions des plaques ont été choisies suffisamment grandes pour que la longueur de relaxation soit pratiquement confondue avec la longueur de diffusion.

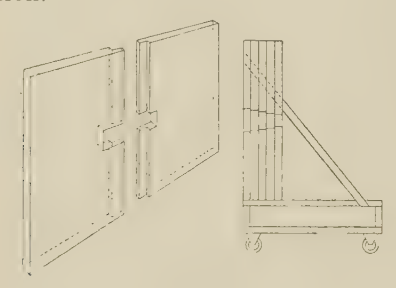


Fig. 1.

Mesures des densités de neutrons thermiques. — Les détecteurs utilisés sont des détecteurs en manganèse, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Alliage de Mn à 10 pour 100 de Ni;

Dimensions, 11×13 mm;

Poids, 200 mg;

Épaisseur 0,18 mm; soit 0,135 g/cm² dont 0,121 g/cm² de Mn. Les détecteurs sont placés sur l'axe du parallélépipède, entre les bouchons, de 2,5 en 2,5 cm.

Sur la face de sortie, on place un détecteur quadruple.

Pour les bétons les plus absorbants, on a utilisé des détecteurs en indium et des compteurs cloches.

Mesures des doses γ transmises. — L'affaiblissement des γ a été mesuré à l'aide d'une chambre d'ionisation à parois « équivalentes à l'air », ce qui permet d'obtenir une mesure directe de la dose transmise.

Cette chambre est associée à un amplificateur à courant continu.

Dans le but d'éliminer les neutrons pouvant tomber sur la chambre (qui est sensible également à ce rayonnement), on interpose entre la colonne diffusante et le bloc de béton une feuille de cadmium ($e = 0{,}8$ mm).

3. Modes opératoires.—A. Mesures des constantes relatives a l'affaiblissement de la densité en neutrons thermiques. — 1° *Cas des bétons assez peu absorbants.* — Pour de tels bétons, il est possible de caractériser la diffusion non seulement par la longueur de diffusion L, mais par les paramètres de transport :

Σ_{tr}, section efficace macroscopique de transport;

Σ_a, section efficace macroscopique de capture,

qui sont les constantes d'un milieu diffuseur isotrope équivalent au milieu réel, lequel présente une anisotropie marquée du fait de la présence de noyaux légers (H en particulier). La connaissance de ces constantes permettra de traiter un problème de diffusion dans une géométrie quelconque.

La détermination de ces constantes nécessite les données expérimentales suivantes :

a. Détermination de la pente de la solution asymptotique de distribution de la densité à l'intérieur du béton. Cette solution asymptotique est une droite en coordonnées semi-logarithmique, dont la pente K, est l'inverse de la longueur de diffusion L.

b. Détermination du flux à la sortie par le détecteur quadruple placé sur la face postérieure.

La méthode employée est précisée au paragraphe 4.

2° *Cas des bétons fortement absorbants.* — Les expériences nécessaires pour l'application de la théorie précédente deviennent de plus en plus imprécises (à cause surtout de la faiblesse de la source de neutrons) et le béton est alors caractérisé seulement par la pente de la solution asymptotique dont l'inverse est la longueur de relaxation.

B. Mesures relatives a l'affaiblissement des rayons γ. — Les mesures ont porté sur un spectre γ complexe résultant lui-même de la superposition de deux spectres :

1° Le spectre des γ sortant de la colonne diffusante. Ce spectre présente une énergie moyenne assez élevée et comprend une contribution importante des γ de capture (n, γ) du carbone;

2° Le spectre des γ de capture (n, γ) du cadmium provenant de la feuille de cadmium interposée entre la colonne diffusante et la face antérieure du bloc de béton.

La chambre étant placée chaque fois, contre la face postérieure de l'ensemble, on enlève les plaques de béton une à une. On détermine ainsi la courbe d'affaiblissement par points.

L'expérience montre que cette courbe est sensiblement une droite en coordonnées semi-logarithmiques, tout au moins à partir d'une certaine épaisseur de plaque et au delà.

En conséquence, et afin de comparer les différents bétons, chacun d'eux est caractérisé par un coefficient d'absorption apparent en cm⁻¹, mesurant la pente de la courbe d'absorption dans sa partie rectiligne en coordonnées semi-logarithmiques.

Nota. — Comme le fait remarquer en particulier Failla [6], l'ionisation produite dans une chambre est proportionnelle à l'énergie du photon et aussi au coefficient d'absorption dans l'air; ce dernier croît très rapidement si l'énergie du photon tombe au-dessous de 70 keV. Les mesures que nous avons faites sur un spectre complexe sont donc seulement

qualitatives et ne permettent que de comparer entre eux les bétons que nous avons expérimentés. Il serait illusoire de comparer ces coefficients avec des coefficients obtenus par d'autres méthodes (en particulier en utilisant une bonne géométrie) et de les utiliser pour un calcul de protection.

4. Méthode utilisée pour la détermination des constantes de bétons assez peu absorbants. — Nous avons appliqué la méthode décrite par J. Sisk [7] dans la mesure des paramètres de transport des neutrons thermiques dans l'eau. Cette méthode permet de déterminer les caractéristiques du béton si l'on mesure

1° La répartition de la densité dans une région suffisamment éloignée des sources et de la face de sortie pour que l'on puisse considérer que l'on se trouve en présence de la solution asymptotique. La valeur de cette solution est :

$$n = \mathrm{Sh}\,\nu(z + z_0). \qquad (1)$$

Dans cette expression, le paramètre ν est donné par la relation

$$\frac{\mathrm{Arg\,th}\,\nu}{\nu} = \frac{1}{1-\alpha}, \qquad (2)$$

avec

$$\alpha = \frac{\Sigma_a}{\Sigma}, \qquad (3)$$

z, désigne la distance à la face de sortie;
z_0, désigne la distance extrapolée.

Ces deux longueurs sont exprimées en prenant pour unité de longueur le libre parcours moyen total $\frac{1}{\Sigma}$.

On a donc :

$$z = \Sigma x, \qquad z_0 = \Sigma x_0,$$

x et x_0 étant respectivement la distance à la face de sortie et la distance extrapolée exprimées en centimètres.

En coordonnées semi-logarithmiques, la variation de la densité sera représentée par une droite de pente K, dans la région éloignée des faces de l'écran :

$$n = \mathrm{Sh}\,K(x + x_0)$$

ou

$$n = \mathrm{Sh}\,\frac{K}{\Sigma}(\Sigma x + \Sigma x_0).$$

En identifiant cette expression avec (1), on voit ainsi que l'on a

$$\boxed{K = \nu\Sigma.} \qquad (4)$$

2° K étant donné par la pente de la solution asymptotique dans le système de coordonnées ($\log n$, x), la détermination de ν et Σ nécessite une deuxième expérience :

Celle-ci consiste, par exemple, en la mesure du flux à la sortie.

Frankel et Goldberg [8] donnent pour ce flux l'expression suivante :

$$\Phi_0(\nu) = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{\Sigma_{tr}}{\Sigma(1-\nu^2)} - 1\right)}. \qquad (5)$$

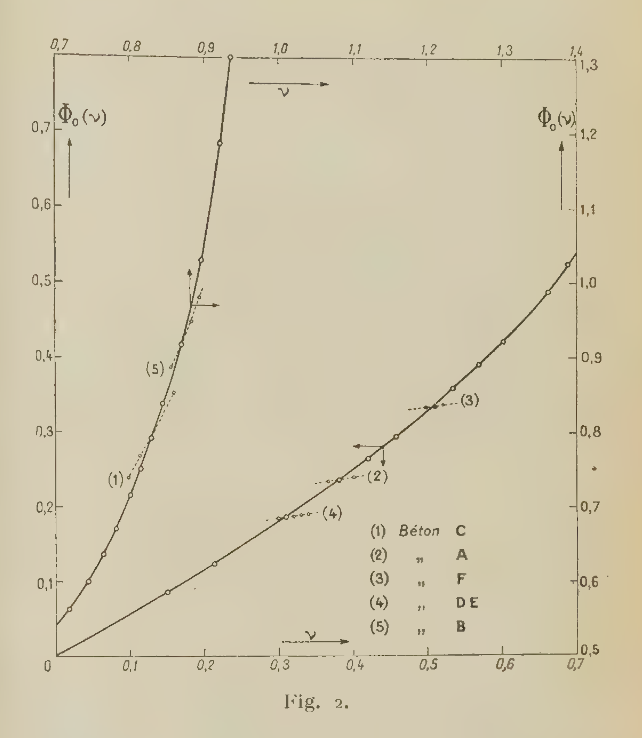


Fig. 2.

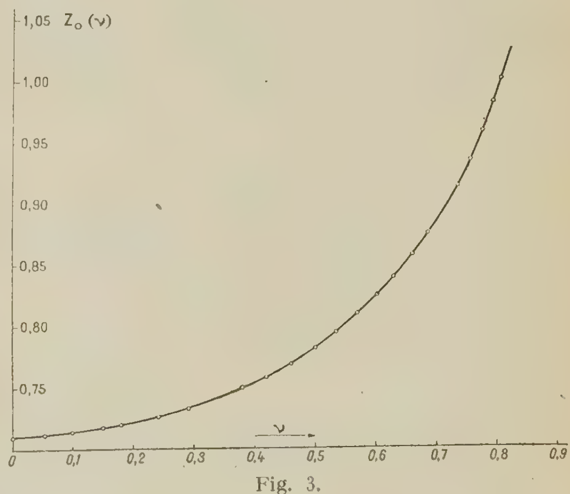


Fig. 3.

Cette expression ne dépend que de ν, car

$$\frac{\Sigma_{tr}}{\Sigma} = \frac{\Sigma - \Sigma_a}{\Sigma} = 1 - \frac{\Sigma_a}{\Sigma} = 1 - \alpha = \frac{\nu}{\mathrm{Arg\,th}\,\nu}.$$

On peut donc construire par points la courbe $\Phi_0(\nu)$.

Expérimentalement, on a déterminé $n(x)$ (*fig.* 2), valeur de la densité en un point x fixé (choisi dans la région asymptotique) et $\varphi(0)$ flux à la sortie.

En exprimant que les valeurs théoriques sont

proportionnelles aux valeurs expérimentales, on obtient :

$$\frac{\operatorname{Sh}\nu(z+z_0)}{\Phi_0(\nu)}=\frac{n(x)}{\varphi(0)}$$

ou encore

$$\frac{\varphi(0)}{n(x)}\operatorname{Sh}\nu(z+z_0)=\Phi_0(\nu).$$

Pour trouver la valeur ν satisfaisant à cette relation, on trace la courbe

$$F(\nu)=\frac{\varphi(0)}{n(x)}\operatorname{Sh}\nu(z+z_0)$$

qui est bien une fonction de ν comme on le voit en l'écrivant sous la forme :

$$F(\nu)=\frac{\varphi(0)}{n(x)}\operatorname{Sh}\frac{K}{\Sigma}(\Sigma x+z_0)=\frac{\varphi(0)}{n(x)}\operatorname{Sh}(Kx+\nu z_0),$$

où $\varphi(0)$, x, $n(x)$, K sont connus, et z_0 une fonction de ν (*fig.* 3).

L'intersection des deux courbes :

$$y_1=\Phi_0(\nu), \qquad y_2=F(\nu)$$

donne ν. En portant cette valeur de (ν) dans (4), on obtient Σ. En portant dans (2), on obtient α, d'où Σ_a

$$\Sigma_a=\alpha\Sigma$$

et finalement

$$\Sigma_{tr}=\Sigma-\Sigma_a.$$

Calculs d'erreurs. — La validité de la méthode est limitée par la valeur maximum de l'erreur que l'on consent dans le calcul des paramètres Σ, Σ_a, Σ_{tr}.

La courbe $y_1=\Phi_0(\nu)$ étant connue avec précision, l'erreur est due à l'incertitude sur

$$y_2=F(\nu)=\frac{\varphi(0)}{n(x)}\operatorname{Sh}(Kx+\nu z_0).$$

Pratiquement $n(x)$ et K sont déterminés avec une excellente précision et l'on peut admettre que

$$\frac{\Delta y_2}{y_2}=\frac{\Delta\varphi(0)}{\varphi(0)}=\varepsilon.$$

La mesure du courant à la sortie $\varphi(0)$ étant la seule délicate [4].

Le présent calcul a pour objet de préciser quelle est la répercussion de cette erreur sur le calcul des Σ.

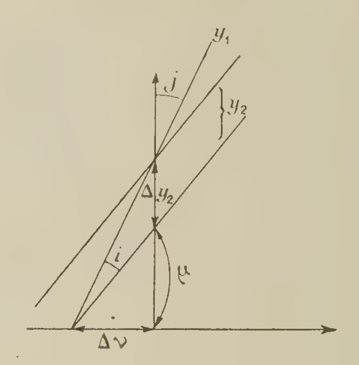
1° *Effet de* Δy_2 *sur* $\Delta\nu$. — L'incertitude Δy_2 entraîne une incertitude $\Delta\nu$ sur ν

$$\Delta\nu=\Delta y_2\frac{\cos\mu\sin j}{\sin i}$$

ou en posant $G=\dfrac{\cos\mu\sin j}{\sin i}$.

$$\frac{\Delta\nu}{\nu}=G\frac{\Delta y_2}{y_2}\,\frac{y_2}{\nu},$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu}=G\frac{y^2}{\nu}\,\varepsilon=\varepsilon'.$$



2° *Effet de* $\Delta\nu$ *sur* $\Delta\alpha$. — α est lié à ν par la relation (2)

$$\frac{\operatorname{Arg\,th}\nu}{\nu}=\frac{1}{1-\alpha},$$

d'où

$$\Delta\alpha=\frac{(1-\nu^2)\operatorname{Arg\,th}\nu-\nu}{(\operatorname{Arg\,th}\nu)^2(1-\nu^2)}\Delta\nu$$

et

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha}=f(\nu)\frac{\nu}{\alpha}\,\frac{\Delta\nu}{\nu}=f(\nu)\frac{\nu}{\alpha}\varepsilon'=\varepsilon''$$

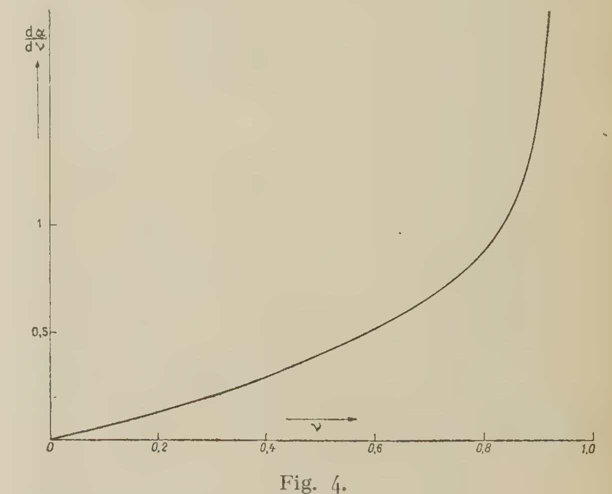


Fig. 4.

en posant

$$f(\nu)=\frac{(1-\nu^2)\operatorname{Arg\,th}\nu-\nu}{(\operatorname{Arg\,th}\nu)^2(1-\nu^2)}$$

représentée sur la courbe figure 4.

3° *Effet de* $\Delta\alpha$ *sur* $\Delta\Sigma_a$. — On a

$$K=\nu\Sigma \qquad \text{et} \qquad \Sigma_a=\alpha\Sigma.$$

La précision sur K étant satisfaisante,

$$\frac{\Delta\Sigma}{\Sigma}=\frac{\Delta\nu}{\nu}=\varepsilon',$$

[4] Ceci en raison de la faiblesse relative de la source employée. La même méthode appliquée sur une pile plus puissante donnerait des résultats incomparablement meilleurs. Nous pensons, en particulier, à la possibilité de mesurer $\varphi(0)$ par une méthode d'autoradiographie (*cf.* A. Ertaud et P. Zaleski, *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1969.

d'où

$$\frac{\Delta\Sigma_a}{\Sigma_a} = \frac{\Delta\alpha}{\alpha} + \frac{\Delta\Sigma}{\Sigma} = \varepsilon'' + \varepsilon'.$$

La précision sur $\Sigma_{tr} = \Sigma(1 - \alpha)$ sera supérieure à cette valeur, puisque l'erreur absolue est la même et que $\Sigma_{tr} > \Sigma_a$ pour les différents bétons étudiés.

Le tableau II donne les erreurs moyennes à craindre. Elles sont de l'ordre de 10 pour 100, ce qui reste admissible, l'incertitude sur la reproductibilité de composition nucléaire des bétons étant de cet ordre.

5. **Composition des bétons.** — Les bétons étudiés sont au nombre de six, quatre légers et deux lourds. Les compositions indiquées correspondent approximativement à 1 m³.

a. Bétons légers. — 1° *Béton* A. — Béton ordinaire qui a été pris comme référence :

Gravier	1 350 kg
Sable	450
Ciment	350
Eau	125

2° *Béton* B. — Béton ordinaire auquel on a ajouté du carbure de bore sous forme pulvérulente :

Gravier	1 350 kg
Sable	450
Ciment	350
Eau	125
B_4C	8,4

3° *Béton* D. E. — Béton ordinaire auquel on a ajouté du borax $B_4O_7Na_2$, $10\,H_2O$ et du bicarbonate CO_3NaH, pour faciliter la prise :

Gravier	1 350 kg
Sable	450
Ciment	350
Eau	200
Borax	1,8
Bicarbonate	18

4° *Béton* S. T. — Dans ce béton, le sable et le gravier ont été remplacés par de la serpentine et de la tourmaline :

Serpentine gros grain	900 kg
» grain fin	300
Tourmaline »	370
Ciment	350
Eau	100

b. Bétons lourds. — 5° *Béton* C. — Barytine et B_4C :

Barytine	2 500 kg
Ciment	550
B_4C	10
Eau	200

6° *Béton* F. — Béton au fer :

Serpentine	900 kg
Ciment	635
Fer	1 870
Eau	100

Remarques. — 1° Le ciment utilisé est du CPB 250-315 de l'usine de Gargenville (Poliet et Chausson).

2° La serpentine est constituée par des aggrégats monocristallins de formule brute $Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$. C'est le silicate le plus oxydrile, il renferme 1,45 pour 100 d'hydrogène en masse, soit $8,7.10^{21}$ noyaux d'H par gramme.

C'est pour cette raison qu'il a été choisi, d'autant plus que l'on peut en trouver des quantités illimitées à très bas prix.

3° La tourmaline utilisée est du type noir ferrifère qui constitue la variété la plus abondante de ce minéral. C'est un boro-fluo-hydroxysilicate d'Al avec Fe, Mg, Na, Li, Mn.

Teneur en SiO_2 variant de 32 à 37 pour 100 environ :

Al_2O_3	25 à 32	pour 100
B_2O_3	8 à 10	»
$FeO + Fe_2O_3$	8 à 15	»
MnO	0 à 0,5	»

Ce minéral a été choisi à cause de sa teneur en bore. On doit pouvoir en trouver en France des quantités importantes à des prix relativement bas. Il en existe des gisements importants à Madagascar.

4° Le fer a été incorporé au béton F, sous forme de grenaille. Le diamètre moyen des grains est de 2 à 3,50 mm.

6. **Résultats et discussion.** — Les résultats sont donnés par le tableau I, obtenu lui-même à l'aide de la figure 2.

Le calcul d'erreurs résumé dans le tableau II, montre que la méthode employée s'applique à tous les bétons (erreur moyenne inférieure à 10 pour 100), sauf au béton S. T. pour lequel le flux à la sortie étant trop faible donne lieu à des mesures fortement dispersées.

En prenant comme critère d'une bonne protection neutronique le fait que la valeur de la longueur de diffusion soit faible, on voit que le béton S. T. est le meilleur et ensuite, dans l'ordre, C, B et F.

Le béton D. E. à une section de capture Σ_a à peine supérieure à celle du béton ordinaire, ce qui laisse supposer que la quasi totalité du bore, sous forme de borax a été exsudé lors de la prise.

Le critère de la protection aux γ est donné par le coefficient apparent μ. On constate que ce coefficient est très sensiblement proportionnel à la densité

Le béton S. T. qui présente un avantage caractérisé du point de vue protection neutronique,

TABLEAU I.

Résultats.

Type de béton.	Densité.	Résistance mécanique (kg/cm²) (¹).	L (²).	ν.	α.	Neutrons thermiques. Σ (cm^{-1}).	Σ_a (cm^{-1}).	Σ_{tr} (cm^{-1}).	μ (cm^{-1}) (³).
Bétons légers.									
Béton A, ordinaire	2,30	–	5,62	0,38	0,050	0,468	0,023	0,445	0,092
» B, » + B_4C	2,30	350	2,24	0,87	0,350	0,514	0,180	0,334	0,093
» D. E., ordinaire + borax	2,40	240	4,35	0,31	0,033	0,744	0,024	0,720	0,094
» S. T., serpentine, tourmaline (⁴)	2,30	177	1,15	–	–			–	0,092
Bétons lourds.									
Béton C, barytine + B_4C	2,97	–	1,96	0,834	0,305	0,611	0,187	0,424	0,117
» F, serpentine + grenaille de fer	3,50	440	2,26	0,506	0,092	0,877	0,080	0,797	0,139

(¹) Résistance à l'écrasement en kilogrammes par centimètre carré.
(²) Longueur de diffusion (inverse de la pente de la solution asymptotique).
(³) Coefficient d'absorption « apparent ».
(⁴) L'erreur sur $\varphi(0)$ (*voir* tableau II) ne permet pas d'appliquer la méthode à ce béton.

TABLEAU II.

Erreurs moyennes.

Type béton.	ε (pour 100).	G.	$\frac{\nu_2}{\nu}$.	ε' (pour 100).	$f(\nu)$.	$\frac{\nu}{\alpha}$.	ε'' (pour 100).	$\frac{\Delta\Sigma_a}{\Sigma_a}$ (pour 100).
A	± 2	2	0,6	2,5	0,3	8	6	8,5
B	± 2	1,2	1	2,4	1,3	2,5	8	10,5
D. E.	± 2	1,8	0,7	2,4	0,2	10	5	7,5
S. T. (¹)	± 6	–	–	–	–	–	–	–
C	± 1	1,1	1	1	1	3	3	4
F	± 1,5	1,9	0,7	2	0,4	5,5	4,5	5,5

(¹) L'erreur sur $\varphi(0)$ ne permet pas d'appliquer la méthode à ce béton.

offre par contre une protection γ qui n'est pas meilleure que celle offerte par un béton ordinaire.

En conséquence, nous envisageons de réaliser un béton dérivé du béton S. T. La densité pourra être augmentée par addition soit de barytine, soit de grenaille de fer, et les qualités mécanique, améliorées par une meilleure granulométrie et par vibrage.

Remerciements. — Nous tenons à remercier tout particulièrement le Commandant Laporte, de l'École du Génie de Versailles, qui a bien voulu effectuer les essais mécaniques, nous éclairer de ses conseils pour la préparation des échantillons, et nous renseigner sur la serpentine.

Manuscrit reçu le 31 décembre 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] JENSEN P. et RITTER O. — *Z. Naturforschung*, 1947, **2**, 376-384.
[2] CREUTZ E. et DOWNES K. — *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 1236.
[3] DELANO V. et GOODMAN C. — *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 1040.
[4] GAGELOT P. C. et WHITE M. G. — *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 369.
[5] ERTAUD A. et BEAUGE R. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 580.
[6] FAILLA. — *Amer. J. Roentgen Radium Therapy*, 1945, **54**, 553.
[7] SISK J. — Document O. R. N. L. 933, Oak Ridge National Laboratory (15 mars 1951).
[8] FRANKEL S. F. et GOLDBERG S. — *A. E. C. D.* 2056 (document déclassé américain).

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 14, MAI 1953, PAGE 323.

POTENTIEL D'UNE LENTILLE ÉLECTRONIQUE ÉLECTROSTATIQUE. COMPARAISON DES RÉSULTATS DU CALCUL NUMÉRIQUE ET DES MESURES FAITES A LA CUVE RHÉOGRAPHIQUE

Par M. LAUDET et P. PILOD,

Faculté des Sciences de Toulouse
(Physique théorique et Laboratoire d'Optique électronique).

Sommaire. — Les auteurs ont étudié la répartition du potentiel dans une lentille électronique électrostatique de révolution par la méthode numérique de relaxation, et à la cuve rhéographique. Comparaison des résultats. Possibilités des deux méthodes au point de vue précision et commodité d'emploi.

L'étude de la répartition du potentiel dans un champ électrique peut être abordée soit par une méthode de calcul numérique, soit par une méthode expérimentale d'analogie, cuve rhéographique ou réseau de résistances.

Nous nous proposons, dans cet article, d'étudier

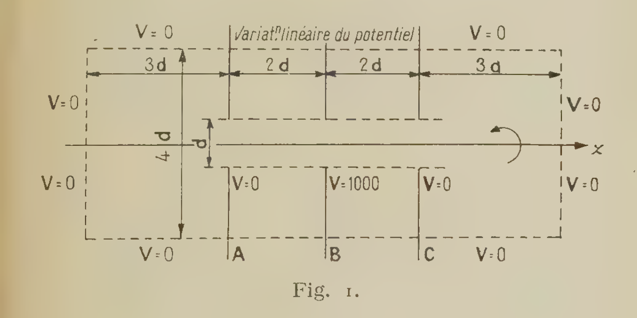


Fig. 1.

un même problème successivement par une méthode de calcul numérique et à la cuve rhéographique, et de confronter les deux méthodes sous le double rapport de la précision et de la facilité de mise en œuvre.

Au cours de ce travail, nous n'avons pas cherché à obtenir de ces deux méthodes leur précision maxima; mais nous avons voulu rester dans leur domaine d'utilisation commode et rapide.

Le problème choisi est l'étude de la répartition du potentiel dans une lentille électronique électrostatique symétrique à trois électrodes planes, A, B, C (*fig.* 1). Les diaphragmes des trois électrodes sont égaux à d, et la distance D, séparant les électrodes est égale à $2\,d$. A et C sont portés au même potentiel $V = 0$, et le diaphragme central à $V = 1000$.

Cette lentille a déjà été étudiée par différents auteurs. Cependant, à notre connaissance, la méthode de relaxation n'a pas été utilisée jusqu'ici pour la résolution de ce problème.

Le calcul numérique a été exécuté par M. Laudet et les relevés expérimentaux par M. Pilod.

1. Calcul numérique du potentiel.

— Nous avons fait appel à la méthode de relaxation, applicable quelle que soit la configuration du système. La considération d'électrodes épaisses, loin de compliquer le problème, conduirait à des calculs plus rapides par suite de valeurs moins grandes des gradients à leur voisinage immédiat.

Cette méthode très générale consiste à calculer aux différents nœuds d'un réseau convenablement choisi les valeurs d'une fonction satisfaisant à une équation aux dérivées partielles, après avoir remplacé cette dernière par une équation aux différences finies.

Elle exige la connaissance de la fonction sur les limites du domaine étudié. Elle ne paraît pas avoir été beaucoup utilisée pour l'étude des systèmes non bornés, comme c'est le cas dans l'exemple étudié [1].

1° *Rappel des formules utilisées.* — La fonction-potentiel $V(\rho, z)$ relative à un système de révolution d'axe Oz satisfait à l'équation de Laplace

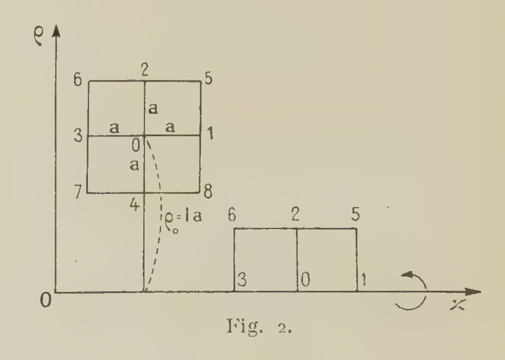


Fig. 2.

$\Delta V = 0$ qui s'écrit, en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial V}{\partial \rho} = 0.$$

Traçons dans un plan méridien un quadrillage

[1] *Voir* toutefois M. Laudet, *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 549-553.

régulier de côté a, et désignons par V_0, V_1, ... le potentiel aux nœuds d'indice 0, 1, ... du réseau considéré (*fig.* 2). Ces valeurs vérifient l'une ou l'autre des deux équations aux différences finies

$$8IV_0 = 2IV_1 + (2I+1)V_2 + 2IV_3 + (2I-1)V_4,$$
$$8IV_0 = (2I-1)V_5 + (2I+1)V_6 + (2I-1)V_7 + (2I-1)V_8.$$

Pour les points de l'axe les deux formules précédentes ne sont pas valables. Elles doivent être remplacées par les suivantes :

$$6V_0 = V_1 + 4V_2 + V_3,$$
$$4V_0 = V_5 + 2V_2 + V_6.$$

La connaissance de V sur les limites du domaine étudié et l'application des formules précédentes permettent de déterminer la valeur de V en chaque nœud du réseau considéré. Pour les principes concernant l'application de cette méthode nous renvoyons le lecteur à l'article de R. Weller, G. Shortley et B. Fried, *J. appl. Phys.*, 1940, 11, 283.

2° *Etude des conditions aux limites.* — La détermination du potentiel dans le cas d'une lentille dont les électrodes seraient théoriquement indéfinies ne peut pas en toute rigueur être traitée par la méthode de relaxation, qui exige la connaissance du potentiel sur les limites du domaine étudié.

Cependant on peut pratiquement se ramener au cas des systèmes bornés. Dans l'exemple étudié on a admis que le potentiel décroissait linéairement entre les électrodes à une distance suffisante de l'axe et qu'il était nul à grande distance à l'extérieur de la lentille, de part et d'autre des électrodes A et C.

On a vérifié *a postériori* que ces hypothèses étaient légitimes en constatant que les résultats satisfaisaient aux conditions précédentes bien avant d'atteindre les limites considérées.

3° *Résultats.* — La symétrie de la lentille nous a permis de nous limiter au quart du domaine précédemment envisagé.

Les résultats des calculs sont représentés sur le tableau I.

TABLEAU I.

1000		875		750		625		500		375		250		125		0		0		0		0		0		0
1000		874		749		624		500		375		250		125		0		0		1		1		1		1
1000	937	874	811	748	686	623	561	499	437	375	312	250	188	125	63	0	0	1	1	1	1	1	1	1		1
1000	936	872	809	747	684	622	561	499	437	375	313	251	188	126	63	0	1	2	2	2	2	2	2	1		
		870		745		621		498		375		252		127				3		3		2				
1000	934	871	807	746	683	622	560	498	437	375	313	251	190	126	64	0	2	2	3	2	3	2	2	2		1
1000	930	865	803	742	681	620	559	498	437	375	314	253	191	129	66	0	4	5	5	4	4	3	3	2		
		857		738		618		497		376		255		133				9		6		4				
1000	920	864	797	742	678	620	558	498	437	375	315	253	194	130	71	0	9	5	8	5	5	3	3	2		2
920	889	842	789	733	676	617	557	497	437	377	316	257	198	141	86	40	24	17	12	9	7	5	4	3		
882		828		729		615		497		377		259		147		59		23		11		6				
902	865	836	782	733	673	617	556	497	437	376	318	257	202	144	98	49	36	20	17	9	8	5	4	3		2
863	851	820	776	726	671	614	556	496	437	377	318	260	204	152	105	68	43	28	19	13	9	6	5	3		
857		817		725		614		497		378		261		153		71		29		13		6				
869	846	827	774	729	671	616	556	497	437	377	319	259	205	148	108	65	46	24	19	11	9	6	5	3		2

Nous avons indiqué les valeurs relatives aux deux réseaux successivement utilisés.

On peut améliorer ces résultats sans faire appel à un quadrillage plus fin en extrapolant linéairement les valeurs obtenues avec ces deux réseaux [2].

Nous donnons sur le tableau II la répartition déterminée par cette méthode.

La figure 3 représente la variation du potentiel sur l'axe de la lentille.

[2] Cette extrapolation concernant des quadrillages grossiers ne doit pas être confondue avec celle qui a été donnée par Richardson (*Math. Gazette*, 1925, **12**, 415) qui ne s'applique qu'aux systèmes plans. Dans le cas des systèmes de révolution l'équation $\Delta V = 0$ contient la dérivée première et l' « indice » du processus d'extrapolation, au lieu d'être égal à 2, devient égal à 1. On a alors une extrapolation linéaire.

TABLEAU II.

Comparaison des résultats du calcul numérique et des mesures faites à la cuve rhéographique.

(Les valeurs indiquées entre parenthèses ont été relevées à la cuve rhéographique. Les autres valeurs ont été obtenues par le calcul, après l'extrapolation indiquée dans le texte.)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
10	1000		(866) 874		(744) 749		(617) 624		(494) 500		(371) 375		(249) 250		(123) 125		0		0		1		1
9	1000	937	(865) 873	(801) 811	(741) 748	(676) 685	(616) 623	(553) 561	(494) 499	(431) 437	(371) 375	(309) 312	(249) 250	(186) 188	(125) 125	(60) 63	0	1	1	1	1	1	1
8	1000	935	(863) 871	(799) 808	(739) 746	(675) 684	(615) 622	(553) 560	(493) 499	(431) 437	(371) 375	(310) 313	(250) 251	(187) 189	(126) 126	(62) 63	0	1	2	2	2	2	2
7	1000	933	(860) 868	(797) 805	(737) 743	(674) 682	(614) 621	(551) 559	(492) 498	(430) 437	(371) 375	(311) 314	(251) 252	(188) 190	(127) 128	(62) 65	0	3	4	4	4	3	3
6	1000	926	(853) 861	(792) 800	(734) 739	(672) 679	(613) 619	(550) 558	(492) 498	(431) 437	(372) 376	(311) 315	(253) 254	(191) 193	(131) 131	(65) 68	0	(11) 6	(13) 7	(12) 6	(11) 6	5	4
5	1000	914	(843) 850	(786) 792	(729) 734	(669) 676	(611) 617	(549) 557	(491) 497	(431) 437	(373) 377	(312) 316	(256) 256	(195) 197	(138) 137	(78) 74	0	(20) 12	(18) 14	(16) 10	(14) 7	6	5
4	(894) 907	(873) 872	(828) 833	(776) 783	(724) 729	(666) 673	(610) 615	(549) 556	(491) 497	(432) 437	(73) 377	(314) 318	(258) 259	(200) 201	(146) 145	(95) 95	(55) 46	(36) 32	(26) 21	(20) 15	(16) 11	8	6
3	(862) 862	(848) 850	(814) 821	(769) 776	(720) 725	(663) 670	(609) 613	(549) 555	(491) 496	(432) 437	(374) 378	(315) 319	(260) 261	(205) 205	(152) 153	(106) 105	(70) 69	(46) 43	(32) 27	(24) 19	(19) 13	9	6
2	(846) 848	(835) 838	(805) 811	(764) 770	(716) 722	(662) 668	(608) 612	(549) 554	(491) 496	(432) 437	(375) 378	(317) 320	(262) 262	(207) 208	(157) 155	(112) 112	(78) 76	(52) 50	(36) 32	(27) 22	(20) 15	10	7
1	(841) 845	(831) 834	(803) 806	(763) 768	(715) 720	(662) 668	(608) 612	(549) 554	(491) 496	(433) 437	(375) 378	(317) 320	(263) 263	(208) 209	(158) 158	(114) 113	(80) 77	(54) 52	(38) 34	(27) 23	(21) 16	11	7

Nous aurions pu améliorer considérablement la précision en utilisant des quadrillages de plus en plus petits et en extrapolant les valeurs correspondantes aux réseaux successivement utilisés.

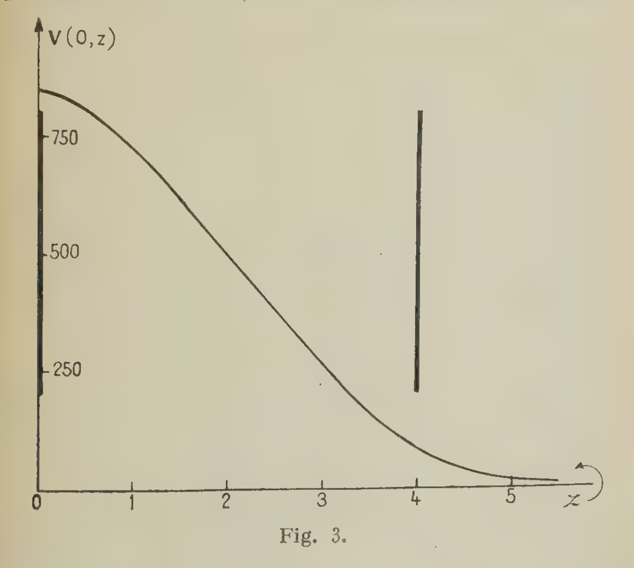


Fig. 3.

Nous avons préféré nous limiter à une précision du même ordre que celle obtenue à la cuve rhéographique et conserver ainsi à la méthode sa rapidité.

2. **Étude expérimentale**. — L'étude expérimentale a été réalisée à l'aide d'une installation d'analogie rhéographique dont la description détaillée ne saurait trouver place dans le cadre de cet article. Nous renvoyons le lecteur à une publication ultérieure d'un des auteurs. Nous croyons utiles, cependant, les quelques renseignements qui suivent.

Le bassin, du type profond, à parois isolantes, mesure 1×2 m; profondeur, 0,75 m. L'électrolyte utilisé est de l'eau de la ville. Les maquettes sont réalisées en laiton.

Pour la partie électrique, on a fait appel au montage classique de zéro, avec emploi de l'oscillographe cathodique comme indicateur d'équilibre, et correction des effets de polarisation par pont de capacités. Les électrodes sont alimentées en courant alternatif 500 Hz, sous une tension de 5 V.

La sensibilité du montage électrique permet d'apprécier une différence de potentiel égale à $1/50\,000^e$ de la tension appliquée aux électrodes, et la fidélité est meilleure que $1/10\,000^e$ de cette tension.

Mais, le potentiomètre de référence ne permettant pas de définir les potentiels à mieux que $1/1000^e$ près de la tension appliquée aux électrodes, c'est donc à cette dernière valeur qu'il convient de limiter la précision des mesures électriques.

La pointe exploratrice est un fil de platine de $1/10^e$

de millimètre de diamètre. Les repérages sont effectués à l'aide d'une méthode optique; une petite lanterne de projection ayant pour axe optique la droite verticale contenant la pointe exploratrice, forme sur la feuille de papier, portée par une glace parallèle au plan d'eau, l'image d'un réticule. La fidélité de ce système de repérage et l'usinage très soigné des systèmes de rails et chariots, conduisent à une précision très supérieure à celle que permet le report manuel au crayon de la position du réticule.

Maquette. — Pour résoudre le problème étudié dans cet article, nous avons réalisé une maquette avec représentation des conditions aux limites.

Les formes et les dimensions du modèle, ainsi que la difficulté de faire appel à un dispositif mécanique pour assurer la rigidité de la partie immergée, nous

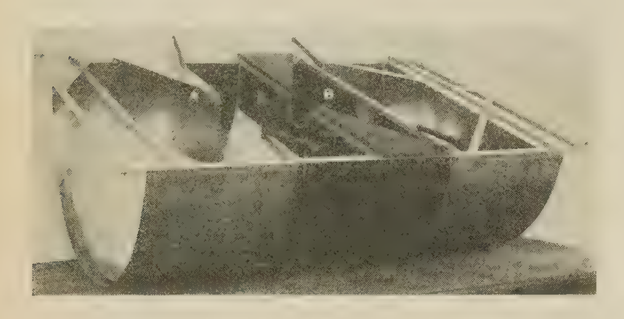


Fig. 4.

ont interdit d'obtenir une erreur relative sur les dimensions inférieure à 5/10 000e.

Les diaphragmes ont un diamètre de 800 mm, et une épaisseur de 1 mm. Le diamètre des orifices est de 100 mm. L'ensemble de la maquette est représenté sur la figure 4. On remarquera que les conditions aux limites ont été réalisées en entourant le modèle d'un berceau cylindrique; celui-ci est isolant entre les plaques extérieures A et B, et conducteur à l'extérieur de cet intervalle. On peut fermer le berceau aux deux bouts par des plaques métalliques dont la position est réglable le long de l'axe.

La rigidité est assurée par un cadre et des équerres, situés immédiatement au-dessus du plan d'eau, et par des tiges d'écartement pour la partie immergée. Les erreurs sur les cotes atteignent 1 mm sur l'écartement des plaques et 0,5 mm sur le centrage des diaphragmes par rapport à l'axe.

Conduite du travail. — Les extrémités métalliques du berceau, ainsi que les plaques qui le ferment, sont électriquement reliées aux diaphragmes extérieurs de la lentille et à une des bornes du générateur d'alimentation; l'autre borne du générateur est connectée au diaphragme central, isolé. Les plaques fermant le berceau ont été placées à 350 mm des diaphragmes extérieurs.

Après mise en place de la maquette et contrôle de ses cotes au sein de la cuve, nous avons procédé aux mesures sur un quart seulement de la section méridienne, délimité par l'axe et la trace du diaphragme central.

Nous avons d'abord exécuté un relevé de surfaces équipotentielles de 5 en 5 pour 100 du potentiel total, ainsi que le relevé des surfaces équipotentielles passant par le point singulier et par le centre du diaphragme extérieur.

Après avoir établi, à l'aide des symétries, à partir de points expérimentaux, la trace du diaphragme central et la position de l'axe, nous avons dessiné le réseau utilisé pour le calcul, et relevé le potentiel à chaque nœud du réseau (tableau II).

L'exécution de ce travail, la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux du calcul, nous ont conduit à une étude soignée des conditions expérimentales à réaliser pour obtenir des mesures correctes. Nous attirons l'attention sur les points suivants.

Les phénomènes de capillarité entraînent des erreurs au voisinage des électrodes; nous avons évité toute mesure à moins de 10 mm des électrodes.

Le réglage du niveau de l'eau une fois effectué (à 0,25 mm près environ), il convient d'éviter toute variation de ce niveau; l'usage du trop plein est peu sûr, en raison des phénomènes de tension superficielle : l'incertitude atteint 0,5 mm. Nous avons préféré avoir recours au phénomène suivant : plaçons la sonde dans une région de forte courbure des surfaces équipotentielles, le centre de l'un des diaphragmes par exemple, et équilibrons le montage électrique. Une variation de niveau obtenue par addition ou soustraction d'un volume connu d'eau, provoque une rupture de l'équilibre du pont; pour rétablir cet équilibre, il faut agir sur le potentiomètre de référence. Nous avons constaté qu'une variation de la hauteur d'eau de 1 mm correspondait à une variation de la valeur d'une des branches du potentiomètre de 20 Ω. Le montage électrique étant sensible à une variation de 1 Ω, c'est environ à 1/20e de millimètre près que l'on peut espérer régler le niveau en usant de cet artifice.

Les causes d'erreur au cours des mesures se rangent en deux catégories, selon qu'elles sont d'origine électrique ou mécanique. Nous les avons évaluées en fractions de la tension $V = V_{100} - V_0$ appliquée aux électrodes. Le choix de cette unité ne pose aucun problème quant aux erreurs d'origine électrique; pour celles dont l'origine est mécanique, nous avons opéré la conversion en supposant le champ uniforme et orienté suivant Oz entre deux diaphragmes. Il ne s'agit là que d'une approximation grossière, mais conduisant certainement à une évaluation maxima.

L'erreur due au montage électrique est égale à

$$\varepsilon_1 = \frac{V}{1\,000}.$$

Le relevé graphique conduit à

$$\varepsilon_2 = \frac{V}{400}.$$

Évaluée de la même manière, l'erreur sur les cotes de la maquette sera

$$\varepsilon_3 = \frac{V}{200}.$$

Enfin, en procédant à plusieurs mises en place successives de la sonde sur un même nœud, dans une région de gradient maximum du potentiel, nous avons relevé directement une erreur $\varepsilon_4 = \frac{V}{600}$; l'erreur absolue sur les mesures sera de l'ordre de $\frac{V}{100}$.

Cette étude montre la nécessité d'une analyse détaillée des causes d'erreurs pour obtenir une vue exacte de la précision que l'on peut obtenir d'une cuve rhéographique.

Étude de l'influence d'une modification des conditions aux limites. — La distance l des plaques fermant le berceau aux diaphragmes extérieurs était, au cours de l'étude précédente, de 35 cm. Nous lui avons donné successivement les valeurs 20,10 et 7 cm, et relevé dans chaque cas le potentiel aux nœuds (1,17), (1,1), (1,21). Les résultats sont reportés dans le tableau III.

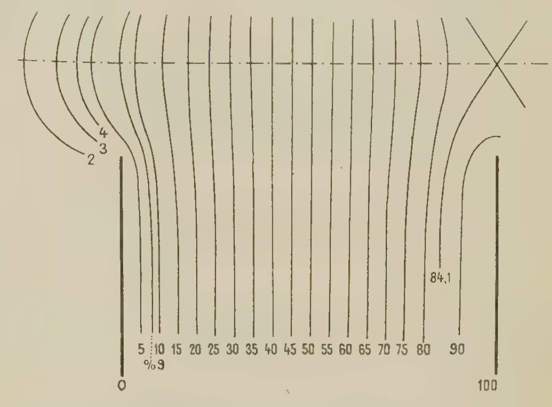
TABLEAU III.

l (cm)	35.	20.	10.	7.
$V_{(1,17)}$ (°/₀₀)	79	80	79	78
$V_{(1,1)}$ (°/₀₀)	841	841	841	841
$V_{(1,21)}$ (°/₀₀)	21	20	18	13

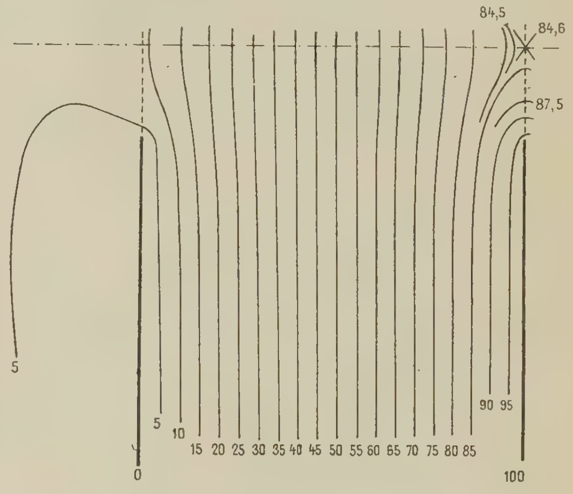
L'erreur sur les cotes de la maquette n'intervient pas sur les variations des potentiels relevés. C'est donc à $\frac{V}{200}$ près qu'il faut lire les résultats On constate que la seule variation appréciable est sur le nœud (1,21) et seulement pour des valeurs de l inférieures à 10 cm.

Enfin la suppression complète du berceau cause dans la carte du potentiel des perturbations très importantes. La figure 5 *a* représente les courbes équipotentielles en présence du berceau et la figure 5 *b* lorsque celui-ci est enlevé, pour la cuve que nous utilisons et dont les dimensions et la nature ont été précisées plus haut.

Ce résultat montre l'importance de la matérialisation des conditions aux limites dans une cuve rhéographique. La perturbation apportée par l'absence d'une représentation de ces conditions est minima au point singulier du diaphragme central (potentiel 84,1 et 84,6 selon le cas).



a. Avec représentation des conditions aux limites.



b. Sans représentation des conditions aux limites.

Fig. 5. — Relevés d'équipotentielles.

3. **Comparaison des résultats du calcul et des mesures à la cuve rhéographique.** — Les résultats obtenus à partir des méthodes de calcul et d'analogie rhéographique sont concordants, compte tenu de la précision respective de ces méthodes.

Nous aurions pu augmenter la précision du calcul de relaxation en usant d'un quadrillage plus fin et de l'interpolation, mais ces artifices, qui augmentent la durée d'exécution, sortaient du cadre du présent travail.

Une remarque analogue pourraît être faite au sujet de la cuve; il est possible de réaliser des maquettes beaucoup plus soignées que les nôtres, mais leur construction eût été fort laborieuse.

Conclusion. — Si nous considérons les deux méthodes employées sous l'angle de leur utilisation pratique usuelle, nous constatons que, pour des résultats comparables en précision, le calcul présente une réelle supériorité de rapidité et de facilité de mise en œuvre.

Par contre, si l'on désire une carte détaillée du potentiel, la cuve sera le moyen le plus simple de l'obtenir.

Nous avons également pu contrôler, au cours de ce travail, la nécessité de représenter, au sein de la cuve, les conditions aux limites, pour atteindre une précision comparable à celle du calcul.

Manuscrit reçu le 19 janvier 1953.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 14, MAI 1953, PAGE 328.

REVUE DES LIVRES

Defay (R.) et Prigogine (J.), **Tension superficielle et adsorption** (1 vol. 16 × 24 cm, xx + 295 pages, Dunod, Paris, 1952).

Les auteurs ont consacré cet Ouvrage à l'étude thermodynamique de la tension superficielle et de l'adsorption (principalement l'adsorption sur les surfaces fluides).

Les systèmes étudiés sont en équilibre mécanique et thermique, mais l'équilibre chimique et l'équilibre d'adsorption peuvent ne pas être établis. Les auteurs qualifient cet état d'« état partiel d'équilibre ».

Dans le chapitre I sont traitées les « notions de capillarité ». Le chapitre II est consacré à la définition de l'adsorption, de l'énergie et l'entropie superficielles; les chapitres III et IV à l'introduction des premier et second principes de la Thermodynamique.

L'emploi, dans les formules fondamentales, des variables intensives est introduit au chapitre V.

L'ensemble des formules générales relatives au « modèle-surface » sont ainsi données au cours de ces cinq premiers chapitres. (Le « modèle-surface » est un modèle simplifié où tout le phénomène de l'adsorption se trouve rapporté à une surface fictive unique alors que les phases en présence sont supposées homogènes jusqu'au contact avec cette surface.)

L'étude particulière des états d'équilibre est ensuite effectuée (chapitres VI à XVI) : variance d'un système capillaire; les extréma de tension superficielle; tension superficielle des liquides purs et de films insolubles, etc.; tension superficielle d'une face cristalline.

Dans les chapitres XI et XII les auteurs ont précisé le lien entre la tension superficielle et la structure moléculaire.

Le dernier chapitre est consacré à la thermodynamique des couches minces.

Une partie importante de cet Ouvrage reflète les propres recherches des auteurs et plusieurs résultats y sont publiés pour la première fois. Ce livre aidera tous ceux qui s'intéressent à la thermodynamique des phénomènes capillaires.

M. Badoz.

Prandlt (L.), **Guide à travers la Mécanique des fluides** (1 vol. 24 × 16 cm, xv + 448 pages, Dunod, Paris, 1952, 480 f).

Cet Ouvrage est la traduction de la troisième édition allemande à l'étude du Professeur Prandlt sur la Mécanique des fluides.

La première partie de l'Ouvrage est consacrée aux propriétés générales des fluides : statique, cinématique, dynamique du fluide parfait sans frottement, mouvement des fluides visqueux. Il étudie ensuite les écoulements gazeux, à changement de volume important : cas des vitesses d'écoulement élevées, corps se déplaçant à grande vitesse dans les gaz, grandes accélérations dans une masse de gaz au repos ou en écoulement.

Dans la deuxième partie il traite de questions un peu en dehors des limites habituelles de la Dynamique des fluides, spécialement la cavitation, le transport pneumatique, la transmission de chaleur.

Le livre est d'une exposition claire et très « physique » l'auteur a évité de surcharger l'exposé de développements mathématiques qu'il met en notes ou en compléments.

De plus pour chaque sujet, l'auteur renvoie à une bibliographie très fournie et très complète.

C'est un livre de grand intérêt pour l'ingénieur en Mécanique des fluides et sa présentation robuste, à reliure solide, est d'un maniement agréable.

Mme Pauthier.

Roulleau (J.) et Trochon (R.), **Météorologie générale.** Tome I. *Structure verticale de l'atmosphère. L'atmosphère et les phénomènes de rayonnement* (1 vol. 25 × 16 cm, 150 pages, 46 figures, Gauthier-Villars, Paris, 1952, 1000 f).

Depuis le classique traité d'Angot, l'éditeur n'avait pas publié de traité de Météorologie générale. Or, le développement de la navigation aérienne a donné une considérable impulsion à la météorologie. Aussi, le besoin d'un Ouvrage au courant de l'apport qui en est résulté se faisait-il sentir. Il faut être reconnaissant à MM. Roulleau et Trochon, de la Météorologie Nationale, de s'être chargés de la rédaction.

Dans le premier tome, il est question d'abord de la structure verticale de l'atmosphère. Or, la technique des radiosondages a, pendant les vingt dernières années, permis d'enrichir considérablement nos connaissances. Aussi, qu'il s'agisse de pression ou de température, on trouve dans l'Ouvrage des données numériques très complètes, exprimées sous une forme commode, mettant en évidence les principaux phénomènes clairement dégagés de l'observation.

La seconde partie traite des phénomènes de rayonnement. Qu'il s'agisse de rayonnement solaire, terrestre, ou atmosphérique, les auteurs ont su apporter les résultats d'études récentes et nombreuses en ne conservant que leur « substantifique moelle ». Enfin, un dernier chapitre est consacré à l'étude des relations entre le rayonnement effectif et la température. Il prépare, en quelque sorte, les tomes suivants.

Rédigé en langage clair et agréable, dépouillé de tout pédantisme, il expose, sous une forme simple et compréhensible, des questions parfois complexes. On y sent l'armature, qui s'est affermie et rodée au cours de l'enseignement donné à des générations de météorologistes et sur laquelle sont venus se greffer peu à peu les apports d'une science en évolution rapide.

Une bibliographie abondante, mais choisie, fait que l'Ouvrage peut constituer un outil de recherche. Les références données sont réservées à des Mémoires récents, donnant

une vue d'ensemble d'un sujet ou comportant eux-mêmes une bibliographie complète. De cette manière, l'Ouvrage n'a pas l'aspect d'une compilation, comme l'on en rencontre malheureusement trop souvent. Tout au contraire se trouve faite la nécessaire décantation entre les données fondamentales qui demeureront et les tâtonnements inévitables de la recherche.

Ce premier tome laisse bien augurer des suivants qui, il faut l'espérer, seront conçus dans le même esprit. Il intéressera particulièrement les nombreux physiciens, même les techniciens du vide, pour lesquels l'atmosphère constitue l'inévitable milieu ambiant. E. VASSY.

HOYLE (F.), **La nature de l'Univers** (1 vol. 19 × 12 cm, 132 pages, Presses universitaires, Paris, 1952, 360 f).

Ce livre est la traduction française par R. H. Busso et Jacques Papy d'une publication anglaise de conférences radiodiffusées.

L'auteur a réussi à mettre à la portée de tous les conceptions actuelles des astrophysiciens sur les origines du Soleil et des étoiles, leur évolution, l'origine de la Terre et des planètes. Enfin il a essayé de situer la place de l'homme dans l'univers en expansion.

Cet Ouvrage d'une lecture facile amène le lecteur, qui s'y laisse conduire, à une méditation non dénuée d'intérêt sur l'origine possible des espèces (animales, végétales, minérales) qui existent sur notre globe lorsqu'on associe les résultats expérimentaux de cette Astrophysique à ceux de la Physique et Chimie nucléaire. H. PERPEROT.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY (8e Conseil de Chimie), **Le Mécanisme de l'oxydation** (1 vol. 25 × 17 cm, 503 pages, R. Stoops, Bruxelles, 1950).

Cet Ouvrage publié sous la direction des Secrétaires du Conseil comporte les rapports les plus importants suivants :

M. G. EVANS. — *Les réactions d'oxydoréduction considérées comme un procédé de transferts des électrons.*
W. A. WATERS. — *Les interprétations électroniques de l'oxydation.*
P. LAFFITE et E. FRELING. — *L'oxydation et la combustion en phase gazeuse.*
M. S. KHARASCH. — *Le rôle des peroxydes dans les réactions d'addition des oléfines et dans la polymérisation des composés non saturés.*
P. FLEURY et J. COURTOIS. — *L'acide periodique, oxydant sélectif en Chimie organique; comparaison avec le tétraacétate de plomb.*
A. G. OGSTON. — *Réactions d'oxydation et l'échange énergétique chez les animaux.*
G. SCHWARZENBACH. — *Mesure de l'équilibre des réactions d'oxydoréduction dans les solutions.*
M. POUBAIX. — *Mécanisme de l'oxydation électrochimique.*

H. PERPEROT.

COURTY (C.), **Charbons activés (Absorption des gaz et vapeurs)** 1 vol. 25 × 16 cm, IX + 534 pages, Gauthier-Villars, Paris, 1952, 4 500 f).

Ce livre traite du problème des charbons activés dans toute sa généralité théorique et pratique.

Après l'étude des procédés de préparation des charbons activés et celle des propriétés de ces derniers, l'auteur traite de l'adsorption du point de vue théorique (Théories de Langmuir, Polanyi avec sa modification d'après la Mécanique quantique, Magnus, de la couche comprimée, de Boer et Zwicker, de Brunauer, Emmett et Teller), puis ensuite de la chaleur et de la cinétique de l'adsorption.

Les chapitres suivants sont consacrés de préférence aux épreuves pratiques. Adsorption statique et dynamique de plusieurs gaz ou vapeurs (arrêt des gaz de combat par les masques). Désorption. Influence de la porosité et de la surface. Adsorptions physique et chimique.

Enfin en conclusion : qualités à exiger d'un charbon activé pour arrêter les gaz et les vapeurs. Bibliographie très complète comportant les références de près de 600 Mémoires français et étrangers.

En résumé, travail très complet consacré au charbon activé mais dont les disciplines décrites peuvent s'appliquer à d'autres exemples. Cet Ouvrage pourra être un élément précieux sinon capital à tous ceux que l'adsorption intéresse sous ses diverses formes. H. PERPEROT.

JAYNES (E. T.), **Ferroelectricity** (1 vol. 15 × 23 cm-VIII + 137 pages, Princeton University Press, Princeton, 1953, 2 dollars).

Cette monographie est la première d'une série appelée *Investigations in physics*, elle correspond à un travail de thèse accompli à l'Université de Princeton. Elle traite des sujets suivants : Introduction historique et description des faits expérimentaux concernant la ferroélectricité, théories faites au sujet de $BaTiO_3$, théories thermodynamiques, champs électriques dans les cristaux, polarisation électrique dans les cristaux. Une bibliographie importante complète le volume. J. COMBRISSON.

GAMOW (G.), **Monsieur Tompkins au pays des merveilles.** Traduit de l'anglais par G. GUÉRON (1 vol. 18 × 23 cm, 102 pages, Dunod, Paris, 1952, 480 f).

Cette bonne vulgarisation présentée sur le mode humoristique a eu un grand succès dans les pays anglo-saxons. Elle s'adresse au lecteur curieux sans culture scientifique mais ne laissera pas indifférents ingénieurs et physiciens.

J. COMBRISSON.

SMITH (C. J.), **General properties of matter** (1 vol., 13 × 21 cm, VII + 580 pages, Edward Arnold and Co., Londres, 1953, 50 s).

Ce livre correspond — en gros — à un traité de Physique générale, Optique et Électricité étant exclues. Après une introduction mathématique (analyse vectorielle, analyse harmonique, équations différentielles), l'auteur traite de la dynamique des particules, de la dynamique des corps rigides, Les chapitres suivants concernent : Le mouvement pendulaire, la gravitation, l'élasticité, les poutres fléchies et ressorts spiraux, la compressibilité des liquides et gaz, la tension superficielle, l'écoulement des fluides et des solides, le mouvement brownien, l'osmose, la technique du vide. Chaque chapitre est terminé par une série de petits exercices. Ce volume sera suivi d'autres traitant de l'Optique, de la Physique atomique, de l'Électronique.

J. COMBRISSON.

EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

LA DISSOLUTION DANS LES GAZ COMPRIMÉS

PAR M. STÉPHANE ROBIN,
Laboratoire de Physique-Enseignement (Sorbonne)
et Laboratoire des Hautes Pressions (Bellevue).

Sommaire. — Cette revue est principalement relative au cas des solutions diluées de solides et de liquides dans les gaz comprimés. Après un exposé rapide des premiers travaux, les méthodes de mesure sont décrites et l'on donne une liste des corps dont la solubilité a été étudiée dans différents gaz comprimés. Les essais d'interprétation successivement formulés pour rendre compte des mesures expérimentales sont ensuite résumés; la formule de Poynting, les équations de Dalton, Gibbs-Dalton, Lewis et Randall et l'équation de Van der Waals pour les systèmes binaires ne concordent pas avec les résultats expérimentaux aux pressions élevées. La formule de Kritchevsky et Hasanowa permet une meilleure représentation dans certains cas, mais ne peut s'appliquer qu'aux corps dissous polaires (elle ne tient compte que des forces électrostatiques et néglige totalement l'effet des forces de dispersion et répulsion). Des essais d'interprétation basés sur la thermodynamique statistique semblent susceptibles d'avoir une portée plus générale et permettent d'établir une relation entre la dissolution dans les gaz et les forces intermoléculaires; en choisissant, par exemple, comme potentiel d'interaction celui de Lennard-Jones, on peut déduire directement des mesures de solubilité les valeurs des constantes mixtes qui interviennent dans ce potentiel. Dans la dernière partie, sont exposés les résultats récents obtenus sur la solubilité mutuelle limitée de deux gaz fortement comprimés; enfin dans la conclusion, on rappelle quelques applications pratiques de la dissolution dans les gaz.

Introduction. — Le phénomène de dissolution des solides et des liquides dans les gaz comprimés est encore relativement peu étudié par comparaison avec la dissolution des solides dans les liquides [1]. Il est cependant susceptible d'applications pratiques importantes et son étude théorique permet d'en déduire d'importants renseignements sur les forces intermoléculaires entre particules de nature différente. Il est donc probable que l'étude de la dissolution dans les gaz comprimés se développera largement dans un proche avenir. Pourtant, jusqu'ici, personne ne semble avoir rassemblé les travaux effectués dans ce domaine et même des ouvrages spécialisés sur la dissolution [36] ne font que citer l'existence de ce phénomène pour les gaz comprimés. Le but de cet exposé est de chercher à combler cette lacune.

Bien entendu, la dissolution d'un liquide, par exemple dans un gaz, s'accompagne réciproquement de la dissolution du gaz dans le liquide et l'on est toujours en présence d'un équilibre entre deux phases. Lorsque les proportions des deux constituants sont du même ordre de grandeur dans chacune d'elles, il est difficile de les envisager séparément. Aussi, pour ne pas trop nous étendre et nous limiter aux travaux effectués sur la phase gazeuse, nous ne considérerons ici que le cas des solutions gazeuses « diluées » dans lesquelles la proportion de corps dissous est faible et nous n'aborderons pas les équilibres entre corps de points de liquéfaction voisins et de grande miscibilité (équilibre CH_4—C_2H_6 ou N_2—O_2, par exemple) qui ont cependant donné lieu à de nombreux travaux (*voir*, par exemple, à ce sujet les travaux de Newitt, Ruhemann et leurs collaborateurs [63], [62], p. 307) ou de Sage, Lacey et leurs collaborateurs [87].

(1) *Voir*, par exemple, Hildebrand et Scott [36], E. Darmois [20].

1. Découverte du phénomène et premiers travaux.

— La première observation du phénomène de dissolution des solides ou des liquides dans les gaz comprimés est généralement attribuée à Hannay et Hogharth (1879). Cependant, d'après Gamburg [26], Mendelejef, dans le cours qu'il professait en 1873 et 1874, aurait déjà envisagé la solubilité de l'eau dans l'air en se basant sur les expériences de Regnault [76] (*voir* plus loin).

1° TRAVAUX DE HANNAY ET HOGHARTH [35]. — A cette époque, la notion de « point critique » n'était pas solidement établie. Hannay et Hogharth pensèrent jeter plus de lumière sur ce phénomène en étudiant les propriétés de solvant d'un liquide pour un solide non volatil lors du passage de la solution de l'état liquide à l'état gazeux. Ils écrivent notamment : « Les propriétés de dissoudre les solides étant

supposées particulières aux liquides, il nous semblait qu'en franchissant le point critique, il devrait y avoir précipitation de solide ou, si d'autre part aucune séparation ne se produisait, on aurait là une preuve supplémentaire de la parfaite continuité des états gazeux et liquide ». Au cours de leur première expérience, ils chauffèrent en tube scellé une solution de IK dans l'alcool éthylique; aucune séparation ne se produisit « même à 350° C, plus de 100° au-dessus du point critique de l'alcool ». Avec un appareillage un peu plus compliqué, Hannay et Hogharth purent observer la dissolution directe d'un cristal de IK dans la vapeur d'alcool, son dépôt par détente et sa redissolution par compression. Ils observèrent d'une manière analogue, au-dessus du point critique, les dissolutions de BrK, $CoCl_2$, $CaCl_2$, $FeCl_3$ dans l'alcool, de $FeCl_3$ dans l'éther, de S, Se, As dans S_2C, etc. Ces solutions gazeuses présentaient parfois de belles colorations; dans certains cas, on notait des interactions solvant soluté. Hannay et Hogharth vérifièrent aussi par absorption spectrographique la continuité présentée par les solutions liquides et gazeuses. D'abord avec une solution alcoolique « des produits de décomposition de la chlorophyle par les acides » (choisis à cause de la beauté de leurs spectres), ils constatèrent que le spectre d'absorption ne présente aucun changement lors du passage de la solution par le point critique. Des essais effectués pour réaliser la même expérience avec une solution de Na dans NH_3 demeurèrent infructueux, par suite d'une réaction solvant soluté avant que le point critique ne soit atteint. Ils essayèrent dans le même but de dissoudre Na dans H_2 à 300 atm, mais ne parvinrent pas à obtenir les raies de Na dans le spectre d'absorption; néanmoins, la formation d'amalgame à la surface du mercure utilisé comme agent compresseur leur fit penser que Na est soluble dans H_2 comprimé (²).

Poursuivant ces travaux, Hannay [34] remarqua que de nombreux corps tels que la silice, l'alumine et l'oxyde de zinc qui sont insolubles dans l'eau à la température ordinaire, se dissolvent d'une manière considérable dans la vapeur d'eau très fortement comprimée. Il pensa alors trouver un solvant gazeux pour le carbone et faire cristalliser celui-ci à l'état de diamant à partir de cette solution. Il ne trouva pas ce solvant, mais parvint cependant à faire cristalliser du carbone; il partait pour cela de carbures d'hydrogène fortement comprimés à haute température (par chauffage en tubes métalliques scellés) en présence d'un composé azoté et de métaux alcalins. Le métal absorbait l'hydrogène et il y avait, d'après Hannay, cristallisation du carbone libéré, à l'état de diamant.

2° Autres travaux au cours desquels fut observé le phénomène. — Peu de temps après le premier travail de Hannay et Hogharth, Cailletet [12] remarqua qu'en comprimant à température constante (inférieure à 21° C) un mélange d'air et de CO_2, ce dernier se liquéfie facilement; si l'on continue à augmenter la pression, le ménisque de séparation disparaît vers 150 à 200 atm et l'on n'a plus alors qu'une masse gazeuse. Il en conclut que le gaz et le liquide se sont dissous l'un dans l'autre. Dans une autre série d'expériences, Cailletet et Collardeau [13], guidés par une idée analogue à celle de Hannay et Hogharth étudièrent le comportement d'une solution d'I_2 dans CO_2, lorsqu'on la chauffe au delà du point critique, mais ils donnèrent une interprétation erronée du phénomène qui fut ensuite corrigée par Villard [97]. Ce dernier fit également d'autres observations intéressantes sur la dissolution dans les gaz [98]. Il observa notamment ceci : O_2 comprimé à la température ordinaire en présence de Br_2 liquide (ou de I_2), peut en dissoudre des quantités notables; l'hydrogène, par contre, ne possède qu'un faible pouvoir dissolvant. Le méthane est un très bon solvant qui peut dissoudre des quantités importantes de liquides tels que le chlorure d'éthyle, S_2C, l'alcool ou des solides tels que le camphre, la paraffine, l'iode; de même, l'éthylène dissout l'iode, la paraffine, le camphre, etc.

D'autre cas de dissolution dans les vapeurs ont été observés notamment par Pictet [70], Smits [91], Bertrand et Lecarme [6], à l'occasion d'études aux environs du point critique; par Benedict [5] et Tamaldge [93] qui déterminent par distillation les quantités de solide contenues dans la vapeur de diverses solutions. Schiller [89], Braun [10], Wood [103] ont fait également des observations qui se rattachent à la dissolution dans les gaz; Franklin et Kraus [25] ont observé que des solutions électrolytiques dans NH_3 liquides restent conductrices au delà du point critique du solvant, etc. (pour plus de détails, *voir* [9]).

2. **Travaux quantitatifs**. — En 1910, Tyrer [94] fait quelques mesures de solubilité de IK dans les alcools éthylique et méthylique au-dessous et au-dessus du point critique; il procède par chauffage en tubes scellés de solutions de concentrations connues et note les températures de dissolution totale du solide. Cependant, jusqu'en 1912, le phénomène de dissolution dans les gaz fait surtout l'objet d'observations qualitatives. Les mesures quantitatives sur la composition de la phase gazeuse d'un équilibre liquide-gaz commencent avec les travaux de Sander [88] qui, à l'occasion d'études sur la solubilité de CO_2 dans l'eau et quelques autres solvants, étudie la composition de la phase gazeuse du système CO_2-éther éthylique à 35,6 et 100° C jusqu'à 100 atm. Pour cela, à une quantité déterminée de CO_2, il ajoute dans le tube de compression (tube de Cailletet en verre), une quantité déterminée d'éther et lit à température constante, la pression de disparition de la dernière goutte de liquide; ces mesures sont peu précises, car elles exigent l'introduction dans le tube de très petites quantités d'éther (de l'ordre de 2 à 4 mg). Il ne semble pas avoir été publié beaucoup d'autres mesures quantitatives avant celles de Pollitzer et Strebel (1924) [70 *bis*] qui furent rapidement suivies de nombreuses autres dont nous allons maintenant essayer de donner un aperçu global.

(²) Nous avons repris cette expérience [80] en comprimant H_2 à 120° C et jusqu'à 1000 atm sans apercevoir les raies de résonance de Na pour une épaisseur de H_2 comprimé de 4,5 cm.

1° MÉTHODES DE MESURES. — *a. Perte de poids du solide à dissoudre.* — Le solide est placé dans un creuset ou sous forme d'un bloc dans la bombe de mesure. On introduit dans celle-ci le gaz solvant et l'on maintient constantes la température et la pression suffisamment longtemps pour que l'équilibre s'établisse. Après détente, on mesure la perte de poids du solide. Cette méthode a été peu utilisée (système SiO_2—H_2O [42], [9]). Elle peut difficilement donner des résultats précis : outre les difficultés de pesées dans le cas de solides peu solubles, il faut éviter les dépôts de solide dissous sur l'échantillon à peser, lors de la détente et l'on se heurte à des difficultés lorsque la fraction molaire d'un des constituants de la solution passe par un maximum.

Kennedy [42] a utilisé cette méthode avec des quartz piézoélectriques dont il étudiait la dissolution dans la vapeur d'eau; il déduisait leur variation de masse de leur diminution d'épaisseur, celle-ci étant calculée avec précision à partir de la variation de la fréquence d'oscillation.

b. Méthode du point de rosée. — On introduit dans la bombe de mesure une quantité connue de chacun des deux composants. La bombe étant maintenue à température constante et le mélange étant initialement à l'état gazeux, on augmente la pression jusqu'à l'apparition de la première goutte de liquide; en effectuant cette mesure pour diverses températures et compositions gazeuses, on obtient la variation de la composition avec la pression et la température. Cette méthode a été utilisée en particulier par Sander [88] (*voir* plus haut) et par Sage, Lacey et leurs collaborateurs [85], [87]; ces derniers déterminent électriquement l'apparition de la première goutte de liquide : l'appareil de mesure en acier communique avec une petite chambre en cuivre maintenue à une température légèrement inférieure à celle de l'appareil (pour assurer la condensation à cet endroit); à l'intérieur de cette chambre et très près de sa paroi est placée la soudure d'un thermocouple qui se trouve à une température très légèrement supérieure à celle de la paroi de cuivre; au moment de la formation d'une goutte de liquide, celle-ci relie la soudure à la paroi et il y a abaissement de la température de la soudure du thermocouple; avec un montage électrique simple, cela se traduit par une brusque déflexion du miroir d'un galvanomètre. Cette méthode évite les difficultés de réalisation de l'équilibre (liquide-gaz) et l'analyse de la phase gazeuse, mais elle manque de précision et est inapplicable pour les très faibles concentrations.

c. Méthode dynamique. — Cette méthode est l'une des plus employées; elle consiste à faire circuler le gaz comprimé solvant (initialement pur) dans des tubes placés dans un thermostat. Ces tubes renferment le solide ou le liquide utilisé comme corps dissous; le gaz comprimé s'y sature par contact avec le solide ou par barbotage dans le liquide; ce gaz saturé est conduit par des tubes maintenus à une température supérieure à celle du thermostat (pour éviter la condensation du corps dissous), jusqu'à un robinet de détente. Ramené à la pression atmosphérique, il est analysé, par exemple par passage dans des pièges à condensation; ceux-ci retiennent le corps dissous dont la quantité est connue par l'augmentation de poids des pièges et le volume du gaz est mesuré au gazomètre.

Comme exemple, nous représentons figure 1 l'appareillage utilisé par Pollitzer et Strebel [70 *bis*]; le gaz comprimé sort de la réserve F, passe dans le présaturateur V, dans le saturateur S (placé dans le thermostat T), le robinet de détente V_3, les tubes R_1 et R_2 qui retiennent le corps dissous et le gazomètre B qui mesure le volume du gaz solvant. Le courant gazeux est maintenu suffisamment lent pour qu'il y ait toujours équilibre de pression dans le saturateur; on peut se rendre compte que la saturation du gaz est totale en vérifiant que, à température et pression constantes, la composition de la solution gazeuse reste la même pour des débits différents et

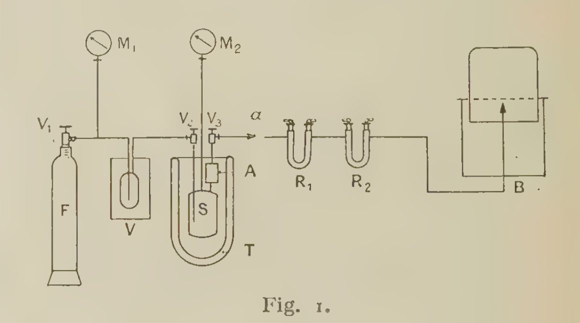


Fig. 1.

en faisant varier la température du présaturateur V qui peut être supérieure ou inférieure à celle du thermostat.

Cette méthode a été utilisée par de nombreux chercheurs [3], [11], [39], [44], [46], [47], [50], [51], [58], [59], [61], [70 *bis*], [90], [99], [100], [101], [102], avec différents modèles de saturateurs et quelques modifications dans le procédé d'analyse du gaz; par exemple, le corps dissous peut être retenu par un absorbant chimique [3], [50], [70 *bis*], [100] ou bien la quantité de corps dissous retenue dans les tubes à condensation peut être déterminée par dissolution dans un solvant et analyse de celui-ci [11]. Une variante de cette méthode, utilisée par exemple par Euken et Bressler [23], consiste à partir d'un mélange gazeux comprimé dont la fraction molaire de « corps dissous » est nettement supérieure à celle que l'on doit observer à la température considérée. Ce mélange passe dans un « séparateur » placé dans le thermostat (et qui remplace le « saturateur » du procédé précédemment décrit). Ce séparateur retient l'excédent de corps dissous. Notons également que, dans les expériences d'Euken et Bressler sur le système CS_2-gaz comprimés, les fractions molaires étaient déterminées à l'aide d'un interféromètre préalablement étalonné avec des mélanges gazeux de composition connue. La méthode dynamique permet des mesures précises et l'évaluation de quantités de matières dissoutes très faibles; il suffit, en effet, pour cela de faire passer suffisamment longtemps la solution gazeuse dans les pièges à condensation pour que la quantité de corps dissous retenue soit mesurable avec précision. Cependant, par son principe même, elle ne fournit pas un équilibre parfait entre les deux phases.

d. Méthode statique. — Elle consiste à maintenir en présence (dans des conditions de température et de pression déterminées) les phases liquide (ou solide) et gazeuse, suffisamment longtemps pour que l'équilibre s'établisse [21], [24], [54], [66]; celui-ci peut d'ailleurs être facilité par agitation mécanique, soit à l'aide d'un agitateur placé dans la bombe [8], [86], soit par agitation de la bombe elle-même [22], soit encore par circulation de la phase gazeuse qui est amenée à barboter constamment dans la phase liquide par l'intermédiaire d'une pompe [2], [56], [57]. Un système de robinets permet de prélever des échantillons de la phase gazeuse ([3]) pour analyse. On se rend compte que la saturation est complète lorsque la composition des échantillons ne varie plus avec le temps. Cette méthode permet d'avoir un équilibre parfait entre les deux phases, mais le prélèvement d'un échantillon risque de rompre cet équilibre; d'autre part, elle ne convient pas pour les solutions très diluées, car il faudrait retirer une grande quantité de solution pour avoir une quantité de soluté mesurable avec précision.

e. Méthode d'absorption spectrographique. — Elle exige l'utilisation d'un « corps dissous » possédant des bandes d'absorption dans une région spectrale où le gaz solvant est transparent. Elle est basée sur la loi de Beer qui suppose la densité optique de la solution proportionnelle à la quantité de corps dissous; mais comme cette loi n'est valable que pour de faibles concentrations, la méthode n'est utilisable que dans ce cas. A température constante et pour une épaisseur de solution donnée, la variation de la densité optique de la solution en fonction de la pression ne donne pas directement la courbe de dissolution; il faut tenir compte de la variation du coefficient d'absorption du corps dissous avec la pression; cette correction est obtenue par l'étude de solutions non saturées renfermant une quantité constante de corps dissous. D'abord utilisée à basse pression (16 atm) par Ribaud [77] pour les systèmes Br_2-gaz comprimés (air, H_2, CO_2), cette méthode fut ensuite utilisée par Robin et Vodar [78], [79], [81] à des pressions dépassant 1000 atm avec le système phénanthrène-gaz comprimés (N_2, A, H_2). Cette méthode permet d'obtenir un équilibre parfait entre les deux phases et la mesure ne trouble pas cet équilibre. mais elle ne s'applique qu'aux solutions très diluées.

f. Méthode des traceurs radioactifs ([4]). — En utilisant comme corps dissous un solide ou un liquide renfermant de petites quantités d'un isotope radioactif, les concentrations de ce corps pourraient être mesurées facilement à l'aide de compteurs de particules par des méthodes maintenant classiques. Cette méthode semble devoir être une des meilleures; elle permet, en effet, d'avoir un équilibre parfait que la mesure ne trouble pas. D'autre part, en modifiant la teneur du corps dissous en isotope radioactif, elle doit pouvoir s'appliquer à des concentrations très différentes.

g. Méthode de mesure des volumes molaires partiels. — Les méthodes que nous venons de décrire permettent de déterminer la composition en masses ou la fraction molaire des solutions gazeuses; mais, dans les interprétations théoriques interviennent aussi les volumes molaires partiels des constituants de la solution. Ces volumes molaires partiels définis par $\overline{v_1} = \frac{\partial V}{n_1}$ (V, volume total de la solution gazeuse; n_1, nombre de molécules de l'espèce 1) sont difficilement accessibles à l'expérience. Cependant, Gamburg [26] a décrit récemment un appareil qui permet de les mesurer directement. Il est représenté schématiquement figure 2. Les deux bombes A et *b* placées dans un thermostat 3 sont réunies par un capillaire plein de mercure et renferment toutes les deux un gaz comprimé à la même pression P. On introduit à l'aide du cylindre G une quantité connue de liquide;

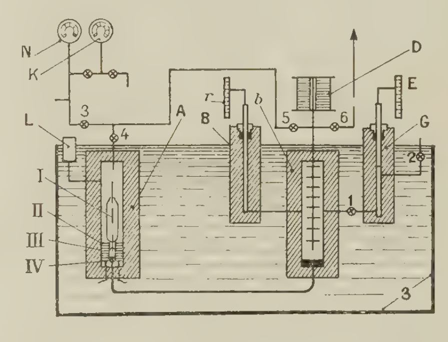


Fig. 2.

au cours de la dissolution, la pression varie dans la bombe *b* et le mercure se déplace dans le capillaire. En faisant varier d'une quantité connue le volume du volumemètre B, on peut ramener le mercure à sa position initiale. Ces variations de volume s'effectuant par déplacement de pistons dans des cylindres calibrés, sont faciles à mesurer. Connaissant le volume de liquide introduit et la variation de volume correspondante de la solution, on en déduit le volume molaire partiel du liquide dans la solution. L'appareil peut fonctionner à des pressions atteignant 5 000 atm. Cependant, à notre connaissance, il n'a été utilisé jusqu'ici qu'à basse pression (50 atm) pour le système C_6H_6-CO_2 au voisinage du point critique [27] où il a permis d'observer des volumes molaires partiels négatifs pour le corps dissous.

3. **Systèmes étudiés.** — Nous allons classer les principaux systèmes étudiés d'après la nature des corps dissous.

1° H_2O. — Sa dissolution fut étudiée par Pollitzer et Strebel [70 *bis*] dans l'air, H_2, CO_2 jusqu'à 200 atm à 50 et 70° C; par Mac Haffie [56] dans l'air jusqu'à 100 atm, à 25° C; par Bartlett [3] dans N_2, H_2 et un mélange de ces deux gaz jusqu'à 1000 atm, de 25

([3]) On peut de la même manière prélever un échantillon de la phase condensée dans le cas où celle-ci est liquide.

([4]) Nous n'avons pas connaissance de publications de travaux effectués par cette méthode, mais elle est déjà utilisée, notamment en Angleterre dans le laboratoire du Professeur Evans (Communication personnelle de M. Ewald).

à 50° C; par Saddington et Krase [84] dans N_2 jusqu'à 300 atm, de 50 à 240° C; par Wiebe et Gaddy [101], [102] dans CO_2 jusqu'à 700 atm, de 25 à 75°C; par Reamer, Old, Sage et Lacey dans l'éthane [65], le méthane [75] et le *n*-butane [73], [74] jusqu'à 10 000 p.s.i. (5), de 100 à 460° F; par Diepen et Scheffer [22] dans l'éthylène jusqu'à 100 atm, à 15 et 25° C (au voisinage du point critique et avec formation d'un hydrate); par Webster [99] dans l'air jusqu'à 200 atm, de — 35 à + 15° C. Des mesures ont été également faites sur la dissolution de H_2O dans divers gaz naturels (*voir* Hammerschmidt [33]).

2° C_6H_6. — Sa dissolution dans N_2 fut étudiée d'abord par Lewis et Lucke [51] jusqu'à 100 atm de 100 à 200° C, puis par Miller et Dodge [59] jusqu'à 300 atm, de 75 à 125° C, Kritchevsky et Kalvarskaya [46] jusqu'à 600 atm de 16 à 50° C et Kritchesky et Gamburg [44] de 50 à 1100 atm, de 16 à 125° C. Elle fut étudiée dans H_2 et dans $N_2 + 3H_2$ jusqu'à 600 atm de 16 à 50° C par Kritchevsky et Kalvarskaya [46], puis dans H_2 par Ipatev, Teodorovitch, Brestkine et Artemovitch [39] jusqu'à 3 000 atm de 25 à 150° C; dans CO_2 par Shen Wu et Dodge [90] jusqu'à 1300 p.s.i. et de 30 à 60°C.

3° NH^3. — La grande importance industrielle de la dissolution de NH_3 dans un mélange de N_2 et H_2 comprimé au-dessus de NH_3 liquide a donné lieu aux travaux de Larson et Black [50] jusqu'à 1000 atm, de — 22,5 à + 18,7° C et de Michels, Skelton et Dumoulin [58] jusqu'à 800 atm de 0 à 120° C. Bolshakov et Lebedeva [8] ont étudié la solubilité de NH_3 dans un mélange de CH_4 et N_2 jusqu'à 560 atm, de — 20 à + 50° C; ils prétendent en déduire la solubilité de NH_3 dans CH_4 pur à l'aide de l'équation de Kritchevsky et Hasanowa [45] (*voir* plus loin). Récemment, Ziclis [108] a étudié la solubilité de NH_3 dans N_2 jusqu'à 4 000 atm à 75 et 80° C.

4° I_2. — Dissolution dans CO_2 étudiée par Braune et Strassmann [11] jusqu'à 50 atm, de 30 à 100° C.

5° Méthanol. — Dissolution étudiée par Kritchevsky et Korolewa [47] dans H_2 jusqu'à 300 atm, N_2 et CH_4 jusqu'à 700 atm, CO_2 jusqu'à 90 atm, de 0 à 75° C.

6° CS_2. — Dissolution étudiée par Euken et Bressler [23] dans H_2, N_2, CO_2 jusqu'à 80 atm à 0° C.

7° CCl_4. — Dissolution dans N_2, H_2 et $N_2 + 3H_2$ étudiée jusqu'à 600 atm, de 16 à 50° C par Kritchevsky et Kalvarskaya [46].

8° Phénanthrène. — Dissolution étudiée par Robin et Vodar [78], [79], [81] dans N_2, A et H_2 jusqu'à 1200 atm, de 0 à 90° C.

9° Autres corps dissous. — Nous avons déjà cité le travail de Ribaud [77] sur la dissolution de Br_2 dans l'air, H_2, CO_2 jusqu'à 16 atm; citons encore ceux de Pollitzer et Strebel [70 *bis*] sur la dissolution de CO_2 dans H_2 et N_2 comprimés jusqu'à 160 atm à — 50 et 0° C et de Webster [100] sur la dissolution de CO_2 solide dans l'air jusqu'à 200 atm, de — 196 à — 110° C; de Diepen et Scheffer [21] sur la dissolution du naphtalène dans C_2H_4 jusqu'à 112 atm, de 12 à 35° C; de Aroyan et Katz [2] sur le système H_2-*n*-butane (8 000 p.s.i., 75 à 200° F) (on trouvera dans cet article les références relatives aux équilibres H_2-carbures d'hydrogène).

10° Dissolution dans les vapeurs d'eau et de solvants organiques. — De nombreux auteurs ont observé la solubilité de divers corps dans les vapeurs au-dessus du point critique (*voir* plus haut). Des mesures ont été faites dans plusieurs cas et, en particulier, sur la dissolution de la silice dans la vapeur d'eau, qui présente une grande importance géologique et industrielle [9], [38], [60], [92]. Booth et Bidwell [9], à l'occasion d'une revue des mesures de solubilité dans la région critique rapportent les travaux effectués jusqu'en 1948 sur la solubilité dans la vapeur d'eau ou de divers solvants organiques (par exemple de silice ou d'halogénures alcalins dans la vapeur d'eau, d'halogénures alcalins dans la vapeur d'alcool, etc.) et en fournissent une bibliographie détaillée que nous ne croyons pas devoir reproduire ici; ils rapportent également d'intéressantes observations sur la conductibilité des solutions au-dessus du point critique. Parmi les travaux plus récents, citons ceux de Gillingham [31] sur la solubilité de la silice, du carbonate de potassium et quelques autres substances dans la vapeur d'eau de 350 à 450° C et de 170 à 350 atm; de Kennedy [42] sur la solubilité du quartz dans la vapeur d'eau, jusqu'à 610° C et 1750 bars; de Ölander et Liander [66] qui ont mesuré la solubilité de ClNa dans la vapeur d'eau entre 353 et 475° C, de 150 à 400 atm et de Morey, Hesselgesser et Washington [61] qui ont mesuré la solubilité de SiO_2 et de quelques autres substances dans la vapeur d'eau entre 450 et 500° C jusqu'à 15 000 p. s. i..

11° (SO_4Na_2, 10 H_2O) et (Cl_2Ba, 8NH_3). — Ces corps n'ont pas été utilisés comme corps dissous dans les solutions gazeuses, mais l'étude de leur dissociation sous l'influence de la pression de différents gaz a donné lieu à plusieurs travaux qui peuvent être étroitement rapprochés de la dissolution dans les gaz. En effet, par suite de la réversibilité des équilibres :

$$SO_4Na_2,\ 10H_2O \rightleftharpoons SO_4Na_2 + 10H_2O,$$
$$Cl_2Ba,\ 8NH_3 \rightleftharpoons Cl_2Ba + 8NH_3,$$

on a pu considérer SO_4Na_2 et Cl_2Ba comme des parois semi-perméables transparentes à H_2O ou NH_3. La dissociation de (SO_4Na_2, 10 H_2O) a été étudiée par Mac Haffie (6) [57] avec l'air comprimé jusqu'à 100 atm à 25° C. Celle de (Cl_2Ba, 8NH_3) a été étudiée sous pression de N_2 jusqu'à 60 atm à 45° C par Lurie et Gillespie [54], puis sous pression de H_2 jusqu'à 150 atm, à 32° C par Field [24] et, sous pression de A, He et N_2 jusqu'à 58 atm à 32° C par Perkins [69].

Notons également que Field [24] a mesuré les variations de pression de NH_3 en équilibre avec une

(5) 1 p. s. i. = 1 livre par pouce carré = 0,073 kg./cm² = 0,0680 atm.

(6) Les mesures de Mac Haffie [56], [57] conduisent à des résultats bizarres : il trouve deux compositions possibles de la phase gazeuse pour les mêmes température et pression.

phase solide composée de Cl_2Ba et (Cl_2Ba, $8NH_3$) lorsqu'on exerce sur celle-ci une pression mécanique (7) atteignant 100 atm. Dans ce cas, le solide était comprimé contre une toile métallique fine par l'intermédiaire d'une membrane en caoutchouc recouverte de mercure et d'huile.

12° Quelques travaux effectués a basse pression et qui sont a rapprocher de la dissolution dans les gaz. — Quelques auteurs ont mesuré la tension de vapeur d'un liquide placé initialement dans le vide et dans un gaz sous faible pression (de l'ordre de 1 atm). Ils trouvent généralement que la tension de vapeur est abaissée par la présence de gaz; cet abaissement est trop important pour être attribué à la dissolution du gaz dans le liquide et devrait alors être masqué par l'effet Poynting (*voir* plus loin), comme l'ont montré Partington et Hutingford [68]. Certains auteurs ont effectué des mesures directes de pression (au manomètre) (Régnault [76], Campbell [14], par exemple); dans ce cas, il est peut-être possible de voir dans le phénomène une première manifestation de la non-additivité des pressions et de la dissolution dans les gaz (comme l'aurait suggéré Mendelejef; *voir* [26]). Par contre, les mesures effectuées sur la quantité de liquide (ou de solide) vaporisé et d'après lesquelles cette quantité est plus grande dans un espace initialement vide que dans le même espace initialement plein de gaz (*voir*, par exemple, [104]), semblent difficilement explicables et doivent probablement être considérés comme non décisives ([67], p. 369), bien que certains auteurs comme Regnault [76] aient obtenu des résultats comparables avec les deux méthodes. Notons aussi que des mesures de solubilité de vapeurs non saturantes dans les gaz (abaissement de pression par mélange) ont aussi été faites par plusieurs auteurs (*voir*, par exemple, Mac Farlane et Wright [55]).

4. Résultats et interprétations théoriques.

— Il n'est pas question d'énumérer ici tous les résultats numériques obtenus; nous ne donnerons que quelques indications générales sur ces résultats et les principaux essais d'interprétations successivement formulés par différents auteurs.

1° Formule de Poynting; lois de Dalton et de Gibbs-Dalton. — On sait que l'influence de la pression sur un solide (ou un liquide) se traduit par une augmentation de sa tension de vapeur; cet effet qui semble avoir été calculé pour la première fois par Poynting [71] peut être représenté par l'égalité générale :

$$\int_{p_0}^{p} V \, \mathrm{d}p = \int_{p_0}^{P} v_1 \, \mathrm{d}P$$

qui se ramène à la forme classique simple :

$$\mathrm{Log}_e \frac{p}{p_0} = \frac{(P - p_0) v_1}{RT} \qquad (1)$$

pour un solide incompressible et en admettant que la vapeur obéit à l'équation d'état des gaz parfaits [p, pression de vapeur du solide (ou du liquide) comprimé à la pression P; p_0, pression de vapeur du solide non comprimé; v_1, volume molaire du solide)]; des calculs de cet effet ont été proposés en admettant pour la vapeur une équation d'état plus compliquée que celle des gaz parfaits (Van der Waals ou autre; *voir*, par exemple, [70 *bis*]) ou en tenant compte de la compressibilité du solide.

Dès les premières mesures quantitatives [70 *bis*], on s'aperçut que la quantité de vapeur contenue dans la phase gazeuse est supérieure à celle prévue par l'effet Poynting qui est indépendant de la nature du gaz compresseur; c'est cet excédent qui dépend de la nature du gaz comprimé que l'on peut attribuer au pouvoir dissolvant de ce gaz comprimé. Cependant, la formule de Poynting donne une pression de vapeur et les mesures de solubilité effectuées par les méthodes précédemment décrites donnent des masses de corps dissous par unité de volume du gaz comprimé ou des fractions molaires; pour effectuer la comparaison, on est obligé d'admettre une équation d'état pour la vapeur (celle des gaz parfaits, par exemple [70 *bis*]. Une autre méthode de comparaison consiste à utiliser la loi de Dalton sous la forme :

$$p_2 = P x_2, \qquad (2)$$

(p_2, pression partielle de la vapeur; P, pression totale; x_2, fraction molaire de la vapeur dans la phase gazeuse); le désaccord avec l'expérience est encore très important, même à basse pression [28], [54], [100]; cela est assez normal, car la relation (2) n'est compatible qu'avec l'équation d'état : PV = const. à température constante (*voir* Lurie et Gillespie [29], [54]). Une modification de la loi de Dalton connue sous le nom de loi de Gibbs-Dalton admet que la pression totale de la phase gazeuse est égale à la somme des « pressions d'équilibre » (8) des composants de la phase gazeuse; cela permet d'utiliser des équations d'état différentes pour chacun des composants. Des essais de comparaison avec les résultats expérimentaux effectués par Lurie et Gillespie [54] et par Gillespie [29] avec diverses équations d'état (Keyes, Beattie et Bridgeman, etc.) pour divers systèmes [50], [54] ne sont pas satisfaisants (9).

2° Équation de Van der Waals pour les systèmes binaires. — Euken et Bressler [23] interprètent quantitativement l'écart entre les résultats expérimentaux et l'effet Poynting (compte tenu de l'abaissement de tension de vapeur du liquide par dissolution de gaz) à l'aide d'une équation d'état de Van der Waals pour les systèmes binaires :

$$\left(p + \frac{a_{12}}{v_1 v_2}\right)\left(v_1 - \frac{v_1}{v_2} b_{12}\right) = RT \qquad (3)$$

(7) Il élimine ainsi les interactions avec le gaz compresseur et peut envisager l'effet Poynting seul (*voir* plus loin).

(8) La « pression d'équilibre » d'un composant dans le mélange est la pression de ce composant pur dans une enceinte en communication avec le mélange par une paroi perméable seulement à ce composant.

(9) Pour une discussion détaillée de l'application des lois de Dalton et de Gibbs-Dalton et de la règle de Lewis et Randall aux mélanges gazeux, on pourra consulter le récent article de Beattie et Stockmayer [4].

dans laquelle p est la pression de vapeur donnée par l'équation de Poynting, v_1 et v_2 les volumes molaires des composants. Admettant théoriquement que

$$b_{12} = \frac{1}{8}\left(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}\right)^3, \qquad (4)$$

ils calculent les valeurs moyennes de a_{12} correspondant aux résultats expérimentaux. Ces valeurs reportées dans l'équation (3) montrent que celle-ci est en assez bon accord avec l'expérience pour les dissolutions de CS_2 dans N_2 et H_2 (pour des pressions inférieures à 80 atm), mais que dans le cas des dissolutions de CS_2 et H_2O dans CO_2, les écarts atteignent déjà 25 pour 100 pour des pressions de 70 atm. Braune et Strassmann [11] utilisent également les équations (3) et (4) pour interpréter leurs mesures de dissolution de I_2 dans CO_2 avec

$$a_{12} = \frac{a'_{12}}{T} \qquad (a'_{12} = \text{const.}).$$

L'accord est bon à basse pression (jusque vers 10 atm), mais au delà, l'équation ne convient plus. Van Laar [96], dans un calcul compliqué, applique l'équation de Van der Waals pour les systèmes binaires aux deux phases et calcule le rapport de la pression de vapeur de l'eau comprimée à 1000 atm par N_2 à 50° C à la pression de vapeur d'eau à 50° C en l'absence de gaz comprimé. Son calcul (limité à ce seul cas) se trouve en accord avec le résultat expérimental de Bartlett [3]. Mais ce calcul repose sur des hypothèses peu vraisemblables [45] : Van Laar admet, par exemple, la relation (2) et confond le volume molaire de la solution d'eau dans N_2 à 1000 atm avec le volume molaire de N_2 pur à 1000 atm, ce qui revient à envisager une solution parfaite (*voir* plus loin) et dans ce cas la loi de Raoult suffit sans qu'il soit besoin d'envisager aucune équation d'état. Son calcul ne se trouverait exact que par une compensation d'erreurs [45].

3° Solutions parfaites et solutions régulières. — Des essais ont été effectués pour envisager les solutions gazeuses sous le même angle que les solutions liquides. Lewis et Randall ([52], p. 225) manquant de données expérimentales, considéraient les solutions gazeuses comme à peu près parfaites ([10]) au sens de leur généralisation de la loi de Raoult :

$$f_2 = f_2^0 x_2, \qquad (5)$$

(f_2, fugacité du corps dissous, dans la solution, à température T et pression P données; f_2^0, fugacité du corps dissous pur à T et P; x_2, fraction molaire du corps dissous). Randall et Sosnick [72] s'appuyant sur des mesures antérieures [54] tentèrent de vérifier la relation (5) dans laquelle f_2 était calculé par la variation de volume du solide comprimé, x_2 connue par les mesures de dissolution et f_2^0 calculée à partir d'une équation d'état de la vapeur. Ils constatèrent que la relation (5) est assez mal vérifiée, même pour des pressions inférieures à 60 atm; proposant pour les solutions gazeuses diluées la relation de Henry :

$$f_2 = k_2 x_2 \qquad (k_2 = \text{const. de Henry}),$$

ils mesurent l'écart de la solution réelle à la solution parfaite par le rapport $\frac{k_2}{f_2^0}$; cet écart croît avec la pression totale. [Pour différentes autres séries de mesures [3], [50], [70 *bis*], ils calculent les valeurs de $\frac{k_2}{P}$ (P, pression totale) qu'ils considèrent comme un « coefficient d'activité »].

Des calculs du même genre ont été effectués par Cupples [18] dans le cas d'un équilibre entre NH_3 liquide et un mélange de $N_2 + 3H_2$; il calcule la fugacité de NH_3 liquide, en déduit la pression de vapeur correspondant à cette fugacité, d'où le volume molaire de NH_3 par une équation d'état et sa fraction molaire dans la phase gazeuse. Négligeant toute interaction solvant soluté, ses calculs sont cependant en assez bon accord avec les mesures de Larson et Black [50]. Kritchevsky et Hasanowa [45] pensent qu'une solution idéale n'est possible que si les deux composants possèdent non seulement des champs de forces moléculaires égaux, mais encore des volumes molaires égaux ([11]); dans ce cas, la fugacité d'une vapeur dans sa solution idéale avec un gaz est égale à la fugacité du gaz pur à une pression égale à la pression totale du système. Dans ces conditions, f_2 dans l'équation (5) est calculable par l'équation de Poynting (corrigée pour la solubilité du gaz dans le liquide) et f_2^0 est la fugacité du gaz solvant pur à la pression P. La comparaison du calcul et de l'expérience pour les systèmes H_2O—N_2 et H_2O—H_2 d'après les travaux de Bartlett [3] ne conduit pas à des résultats satisfaisants (il est vrai que les champs de forces moléculaires et les volumes molaires doivent être assez différents pour H_2O et N_2 ou H_2).

Gillespie [30] a proposé une modification de la relation (5) : pour représenter d'une manière plus exacte la fugacité du composant 2 de la phase gazeuse :

$$RT \operatorname{Log} f_2 = \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} - \frac{V}{n_2}\right) \mathrm{d}P + RT \operatorname{Log} f_2^0 + RT \operatorname{Log} x_2 \qquad (6)$$

(V et P, volume et pression totale de la phase gazeuse renfermant n_2 molécules d'espèce 2). Cette relation (6) se réduit à l'équation (5) pour $\frac{\partial V}{\partial n_2} = \frac{V}{n_2}$, c'est-à-dire si l'on suppose exacte la loi d'additivité des volumes. Le calcul de $\left(\frac{\partial V}{\partial n_2} - \frac{V}{n_2}\right)$ peut être effectué graphiquement si l'on connaît l'équation d'état du mélange. Lurie et Gillespie [54] ont trouvé

([10]) Cette conception n'est pas totalement indépendante de ce qui précède : la règle de Lewis et Randall peut être rapprochée de la loi de Gibbs-Dalton que nous avons envisagée précédemment en ce sens qu'elle suppose une additivité des volumes alors que la loi de Gibbs-Dalton suppose une additivité des pressions (*voir*, à ce sujet, Gillespie [29]; Beattie et Stockmayer [4]). La loi d'additivité des volumes pour les mélanges gazeux a été envisagée par Amagat [1]; on peut l'appeler « loi d'Amagat » [4].

([11]) Cette hypothèse est une nécessité quand on considère la loi de Raoult avec les concentrations en volumes [20].

que l'équation (6) était en accord avec leurs résultats expérimentaux, en calculant $\left(\frac{\partial V}{\partial n_2} - \frac{V}{n_2}\right)$ par l'équation de Keyes et Burks. Cette équation (6) intervient dans de nombreux raisonnements théoriques et, en particulier, dans l'établissement de la formule de Kritchevsky et Hasanowa (*voir* plus loin); la difficulté de son utilisation réside dans la difficulté de connaître $\frac{\partial V}{\partial n_2}$ et f_2^0. L'appareil de Gamburg précédemment décrit devrait permettre de mesurer $\frac{\partial V}{\partial n_2}$, mais le calcul de f_2^0 suppose toujours la connaissance d'une équation d'état de la vapeur valable à la pression P. Kritchevsky et Hasanowa [45] ont également discuté la possibilité de considérer les solutions gazeuses comme des solutions régulières ([12]) et recherché quelles devaient être pour cela les propriétés des composants purs; ils montrent que ceux-ci doivent vérifier la relation

$$p_1^0 - p_0^2 = \varphi(v),$$

(p_1^0 et p_2^0 étant les pressions de deux composants purs correspondant à un même volume molaire v), donc posséder des isochores parallèles. Pour des solutions gazeuses répondant à cette condition, ils établissent quelques formules permettant de calculer la fugacité de la vapeur en solution régulière dans un gaz. Ces considérations ne s'appliquent qu'à des corps non polaires, mais doivent pouvoir s'appliquer à des composants n'ayant pas des isochores strictement parallèles; elles permettent une meilleure interprétation des résultats de Braune et Strassmann [11] pour le système I_2—CO_2 que la loi des solutions idéales.

4° Théorie électrostatique. — Kritchevsky et Hasanowa [45], [47] ont établi une théorie électrostatique de la dissolution d'un corps polaire dans un gaz non polaire. Ils considèrent pour cela les molécules dipolaires comme des sphères au centre desquelles se trouve un dipôle ponctuel de moment μ; moyennant un raisonnement simple s'appuyant sur quelques formules classiques (Bell, Gillespie, Clausius Mosotti), ils établissent la relation :

$$RT \operatorname{Log} \frac{f_1^0}{k_2} = \frac{N\mu^2}{a^3} \frac{P_1^0}{P_1^0 + v_1^0}, \qquad (7)$$

(f_1^0, fugacité et v_1^0, volume molaire du gaz pur; N, nombre d'Avogadro; μ, moment dipolaire du corps dissous; a, rayon de la sphère au centre de laquelle se trouve le dipôle; k_2, coefficient de Henry de la vapeur en solution dans le gaz; P_1^0, polarisation moléculaire du gaz). Avec l'eau comme corps dissous, cette équation est en bon accord avec les mesures de Bartlett [3] et de Pollitzer et Strebel [70 *bis*], mais l'accord est moins bon avec celles de Saddington et Krase [84]. Avec le méthanol, elle concorde avec les résultats de Kritchevsky et Korolewa [47]. Pour NH_3, elle est encore en bon accord avec les mesures de Bolshakov et Lebedeva [8] et de Larson et Black [50] (d'après [47]). La confrontation de cette équation avec les résultats expérimentaux se fait d'une manière simple en portant Log $\frac{f_1^0}{k_2}$ en fonction de $\frac{1}{RT} \frac{P_1^0}{P_1^0 + v_1^0}$; comme la quantité $\frac{N\mu_2}{a^3}$ ne dépend que du corps dissous, on doit obtenir la même droite quel que soit le gaz solvant. La figure 3 représente, par exemple, cette droite dans le cas du méthanol en solution dans différents gaz comprimés [47]; on voit que l'ensemble des points s'écarte assez peu d'une ligne droite. Toutefois, outre que certaines hypothèses sur lesquelles repose

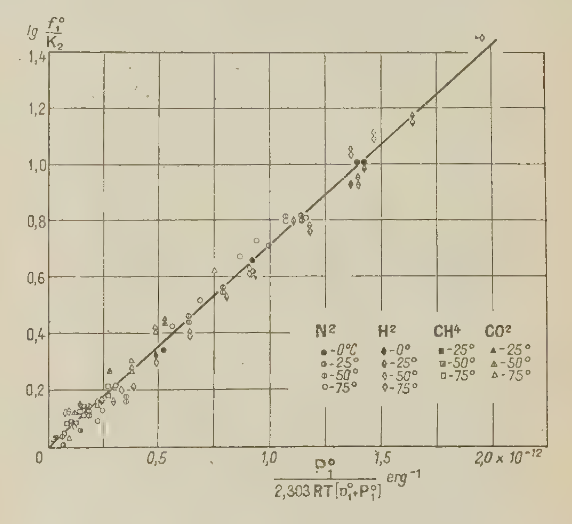


Fig. 3.

l'équation (7) sont discutables (par exemple on admet que la vapeur supposée débarrassée de son dipôle forme une solution idéale dans le gaz comprimé), on peut se demander jusqu'à quel point la dissolution d'un corps polaire dans un gaz non polaire peut être représentée par une pure théorie électrostatique et si les forces de dispersion et de répulsion dont on ne parle pas dans la théorie sont vraiment négligeables. Un calcul effectué par Kritchevsky et Korolewa [47] avec une équation d'état pour un mélange binaire limitée au second coefficient du viriel, la formule de London [53] et un modèle de sphères rigides, montre que dans le cas du système méthanol-gaz comprimé, l'effet électrostatique l'emporte sur la somme des effets des autres forces. Mais ce n'est là qu'un cas particulier et l'on peut s'attendre dans d'autres cas à la prédominance de l'effet des forces de dispersion et de répulsion.

5° Interprétation qualitative des courbes Log $x_2 = f(P)$. — De toute façon, l'équation (7) n'a un sens que dans le cas d'un corps dissous polaire; elle est, en particulier, inapplicable à la dissolution de C_6H_6 dans N_2 pour laquelle Kritchevsky et Gamburg [44] doivent se contenter d'une interpré-

([12]) Une « solution régulière » est telle que, à volume total constant et volumes molaires égaux, aucun changement d'entropie ne se produit, quand on transporte une petite quantité d'un composant de sa solution gazeuse idéale dans une solution régulière de même composition (*voir* Hildebrand et Scott [36], E. Darmois [20]).

tation qualitative. Ils se basent pour cela sur l'équation :

$$\frac{d}{dP}\operatorname{Log} x_2 = \frac{v_2 - \overline{v'_2}}{RT}, \qquad (8)$$

($\overline{v'_2}$, volume molaire partiel du liquide dissous dans la phase gazeuse; v_2, volume molaire du liquide; x_2, fraction molaire du liquide dans la phase gazeuse; P, pression totale. Cette équation peut être déduite des formules générales d'équilibre thermodynamique des systèmes binaires en admettant l'équation d'état des gaz parfaits ou en appliquant la loi de Raoult à la solution gazeuse (*voir*, par exemple, [79], [52], p. 228). Nous avons représenté figure 4 les courbes de solubilité de C_6H_6 dans N_2 [44] à titre d'exemple, mais l'allure de ces courbes est générale, lorsqu'on porte Log x_2 en fonction de P [46], [47], [59], [79],

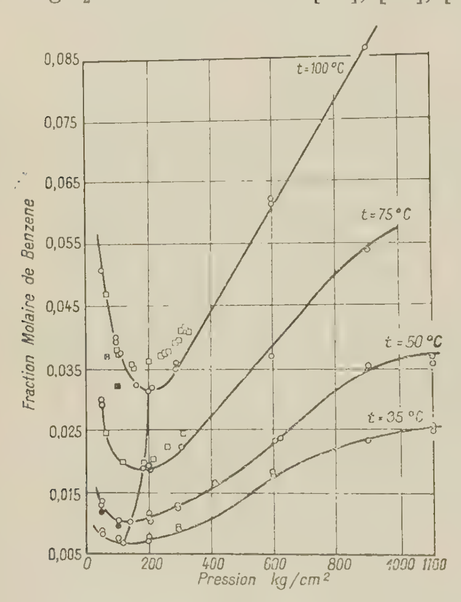


Fig. 4.

[100], [102]. Considérons le système formé par l'équation (8) et sa dérivée :

$$\frac{d^2}{dP^2}\operatorname{Log} x_2 = \frac{1}{RT}\left(\frac{dv_2}{dP} - \frac{d\overline{v'_2}}{dP}\right). \qquad (9)$$

Les courbes (*fig.* 4) partent évidemment de $x_2 = 1$ pour $P = 0$. Au voisinage de $P = 0$, v_2, volume molaire de C_6H_6 liquide est très petit devant v'_2, volume molaire d'un gaz parfait; de même,

$$\left|\frac{dv_2}{dP}\right| < \left|\frac{d\overline{v'_2}}{dP}\right|,$$

le liquide étant moins compressible que le gaz. Les courbes Log $x_2 = f(P)$ doivent donc commencer par décroître en tournant leur concavité vers les x_2 croissants. La présence d'un minimum peut s'expliquer par $v_2 = \overline{v'_2}$; ceci n'est pas impossible, le volume molaire partiel étant une grandeur dont les variations sont difficiles à prévoir d'une manière intuitive et qui peut prendre même des valeurs négatives dans certains cas [19], [27]. Au point d'inflexion, on doit avoir

$$\frac{dv_2}{dP} - \frac{d\overline{v'_2}}{dP} = 0$$

et au delà,

$$\frac{dv_2}{dP} - \frac{d\overline{v'_2}}{dP} < 0;$$

si le liquide est peu compressible, $\frac{dv_2}{dP}$ peut être considéré comme nul et $\frac{d\overline{v'_2}}{dP} > 0$; on en arrive donc à la conclusion que le volume molaire partiel du liquide dans la phase gazeuse décroît d'abord, passe par un minimum, puis croît avec la pression. Ces conclusions sont discutables; il nous semble, en effet, que l'équation (8) valable à basse pression ne doit probablement pas être applicable aux pressions élevées; il est donc discutable qu'il soit permis d'en tirer des conclusions pour des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères. Kritchevsky et Gamburg font des calculs de $\overline{v'_2}$ à partir de la fugacité de C_6H_6 et du coefficient de Henry de sa solution dans N_2 pour vérifier leurs conclusions; mais l'appareil récemment mis au point par Gamburg [26] et que nous avons décrit précédemment devrait permettre de vérifier d'une manière beaucoup plus sûre les variations de $\overline{v'_2}$ avec la pression et d'établir les limites de validité de l'équation (8).

6° Essais d'interprétations basées sur la thermodynamique statistique. — Perkins [69] propose une interprétation des mesures sur la pression de dissociation de (Cl_2Ba, $8NH_3$) sous pression de différents gaz, basée sur la thermodynamique statistique. Pour cela, il compare le potentiel chimique de NH_3 dans la phase gazeuse à la pression P, au potentiel chimique de NH_3 pur à une pression correspondant à celle donnée par l'ammine soumise à la pression mécanique P. Il admet pour la phase gazeuse une équation d'état limitée au deuxième coefficient du viriel; dans celui-ci interviennent les termes B_{ik} tels que :

$$B_{ik} = \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U_{ik}}{kT}}\right) 4\pi r^2 \, dr, \qquad (10)$$

(U_{ik}, potentiel d'interaction entre les molécules d'espèces i et k) (*voir*, par exemple, [36], p. 230). Avec un potentiel répulsif infini pour une distance d'approche minimum $r = r_0$ des molécules et nul pour $r > r_0$ (sphères rigides) et un potentiel attractif donné par la formule de London ([53], [36], p. 50), il montre que

$$B_{ik} = \frac{4\pi r_0^3}{3} - \frac{4\pi}{3kT}\frac{A_{ik}}{r_0^3},$$

A_{ik} étant une fonction simple des polarisabilités et des énergies d'ionisation des molécules en présence; connaissant celles-ci, il peut calculer B_{ik} et prévoir la composition de la phase gazeuse; l'accord est bon avec He comme gaz compresseur, mais moins bon avec N_2 (l'écart atteint 9 pour 100 à 56 atm). Inversement, des résultats expérimentaux, il peut déduire les valeurs de B_{ik} et, par suite, le deuxième

coefficient du viriel de mélanges gazeux. Ce calcul a été étendu aux travaux de Lurie et Gillespie [54].

En ce qui concerne les solubilités, des calculs comparables ont été effectués récemment par Robin, Vodar et Bergeon [83] en utilisant comme potentiel d'interaction dans l'équation (10) celui de Lennard-Jones :

$$U_{ik} = 4\varepsilon^{\star}_{ik}\left[\left(\frac{\sigma_{ik}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ik}}{r}\right)^{6}\right], \qquad (11)$$

ε_{ik} et σ_{ik} étant des constantes dépendant de la nature des molécules i et k. Le principe du calcul est le suivant : on calcule séparément par la thermodynamique statistique les potentiels chimiques du solide (ou du liquide) dans les deux phases et l'on écrit qu'ils sont égaux à l'équilibre. Avec une équation d'état limitée au deuxième coefficient du viriel, on peut ainsi démontrer la relation :

$$\mathrm{Log}_e \frac{m}{m_0} = \frac{\rho v_s}{22\,400} - \left(2B_{ik}\frac{N}{22\,400}\right)\rho, \qquad (12)$$

(m, masse de solide dissous par centimètre cube de la phase gazeuse de densité ρ en amagats; m_0, masse de solide contenu dans 1 cm³ de la phase gazeuse en l'absence de gaz comprimé; v_s, volume molaire du solide en centimètres cubes; N, nombre d'Avogadro; B_{ik} défini par l'équation (10). On peut montrer par la thermodynamique classique que le premier terme $\frac{\rho v_s}{22\,400}$ représente l'effet Poynting pour le cas d'un solide comprimé par un gaz; le second est attribué à la solubilité et représente la contribution des forces intermoléculaires. Moyennant quelques approximations [82], la relation (12) peut être mise sous la forme :

$$\log_{10}\frac{m}{m_0} = 0{,}43\frac{v_s}{22\,400}\rho - 0{,}86\frac{\pi}{6}\sigma^3_{ik}\frac{N}{22\,400}\left(a - b\frac{\varepsilon^{\star}_{ik}}{kT}\right)\rho, \qquad (13)$$

(ε_{ik} et σ_{ik}, constantes du potentiel de Lennard-Jones; k, constante de Boltzman; a et b, constantes qui peuvent être déterminées graphiquement d'après une fonction universelle). Robin et Vodar [78], [79], [81] ont montré, d'autre part, que les résultats expérimentaux sur la solubilité du phénanthrène dans les gaz peuvent être assez bien représentés en première approximation par les relations simples :

$$\log_{10} m = A + B\rho \qquad (14)$$

à température T constante et

$$\log_{10} m = C + \frac{D}{T}$$

à densité ρ constante (A, B, C, D étant des constantes); ces relations peuvent être appliquées à de nombreuses autres données sur des solutions gazeuses diluées. La comparaison des relations expérimentale (14) et théorique (13) permet de calculer $\varepsilon^{\star}_{ik}$ et σ_{ik}. Inversement, connaissant les valeurs des constantes ε^* et σ pour les composants purs (déduites du deuxième coefficient du viriel ou de mesures de viscosité, par exemple), on peut calculer les constantes mixtes $\varepsilon^{\star}_{ik}$ et σ_{ik} par les relations :

$$\sigma_{ik} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{kk}), \qquad (15)$$

$$\varepsilon^{\star}_{ik} = \sqrt{\varepsilon^{\star}_{ii}\varepsilon^{\star}_{kk}}, \qquad (16)$$

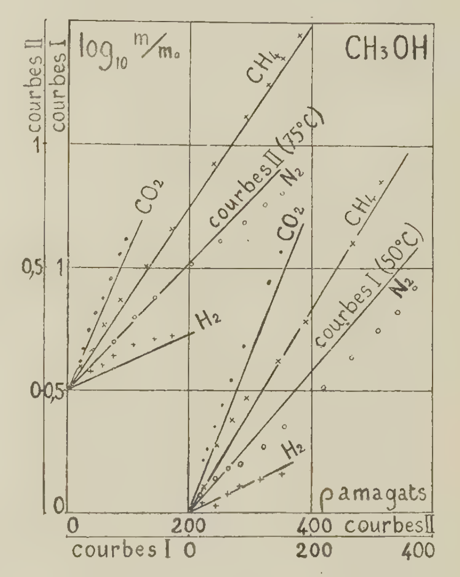


Fig. 5.

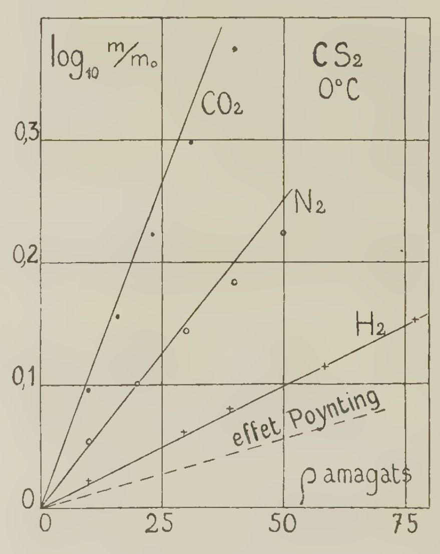


Fig. 6.

et calculer les courbes de dissolutions par la relation (14). Les valeurs trouvées pour différents systèmes comprenant des corps dissous polaires (H_2O, CH_3OH) [13] et non polaires (phénanthrène, I_2, C_6H_6, CS_2) sont en assez bon accord avec les

[13] Dans ce cas, la forme du potentiel d'interaction utilisé [relation (11)] peut être conservée; en effet, pour tenir compte de l'action du moment dipolaire μ sur les molécules non polaires (de polarisabilité α) du gaz compresseur, il faut ajouter

mesures effectuées par divers auteurs [3], [11], [23], [39], [44], [47], [65], [81], [84], [102]. A titre d'exemple, nous représentons figure 5 et 6, la solubilité de CH_3OH à 50 et 75° C et de CS_2 à 0° C dans différents gaz comprimés (d'après [47] et [23]). Les points sont les points expérimentaux et les droites représentent les valeurs calculées par la relation (13).

Récemment, Charnley, Cook, Ewald et Rowlinson [16] ont proposé, pour une solution gazeuse diluée, une équation plus complète que l'équation (12) :

$$\operatorname{Log}_e \frac{x_2}{x_2^l} = \frac{v_2^s - 2B_{ik}}{V} - \frac{3}{2}\frac{C_{iik}}{V^2} - \frac{4}{3}\frac{D_{iiik}}{V^3} + \ldots, \qquad (17)$$

(x_2, fraction molaire observée; x_2^l, fraction molaire qu'aurait le solide si sa tension de vapeur était normale; v_2^s, volume molaire du solide; V, volume molaire de la solution; B_{ik}, C_{iik}, D_{iiik}, coefficients du viriel, tenant compte des interactions entre une molécule de soluté et une, deux ou trois molécules de solvant respectivement). On peut se rendre compte aisément que cette équation (17) est identique à l'équation (12) si on la limite au deuxième coefficient du viriel. B_{ik} peut être déduit approximativement à l'aide du principe des « états correspondants » à partir des propriétés des substances pures en utilisant la méthode de Guggenheim et Mc Glashan [32]; mais cette méthode ne s'applique pas aux coefficients supérieurs du viriel. Ceux-ci peuvent cependant être déduits d'une manière approchée à l'aide du potentiel de Lennard-Jones et de calculs basés sur ce dernier [7]. La relation (17) a été appliquée aux résultats expérimentaux de Diepen et Scheffer [21] sur la solubilité du naphtalène dans l'éthylène (à une température un peu supérieure à la température critique). L'accord est assez bon à basse pression, mais les écarts deviennent vite importants lorsque la pression croît (au delà de 60 atm); toutefois, lorsqu'on utilise la relation (17) successivement limitée aux 2e, 3e et 4e coefficients du viriel, les écarts avec les résultats expérimentaux diminuent.

5. **Solubilité mutuelle limitée gaz-gaz.** — Jusqu'ici nous avons envisagé seulement les solutions de solides ou de liquides dans les gaz (en nous limitant au cas des solutions diluées pour n'envisager que la phase gazeuse). Dans ce qui suit, nous exposons quelques récents travaux qui ne sont plus seulement relatifs aux solutions diluées, mais qui concernent malgré tout principalement la phase gazeuse et qui nous semblent d'un intérêt particulier.

Dans le cas de deux corps A et B (B étant, par exemple, le moins volatil), de grande miscibilité, on sait que la composition des phases liquide et gazeuse peut être souvent représentée par un diagramme analogue à celui de la figure 7 [87] (14) sur laquelle on a porté en abscisses la composition (fraction molaire x_2 de B dans le mélange) et en ordonnées la pression P pour diverses températures comprises entre les températures critiques des deux constituants. Si nous considérons, par exemple, la courbe T_1, elle commence au point a qui est la tension de vapeur de B à cette température; elle présente deux points particuliers b à tangente verticale et c_1 à tangente horizontale. La partie abc_1 correspond à la phase gazeuse, la partie adc_1, à la phase liquide. Si l'on comprime à la température T_1 un mélange initialement gazeux de composition x_1, il commence à se liquéfier en α_1; entre α_1 et β_1, on a deux phases en équilibre, de compositions respectives x_g et x_l pour un point intermédiaire γ_1; en β_1 tout est liquéfié et l'on a un liquide de composition x_1. Avec un mélange gazeux de composition initiale x_2 correspondant au point c_1, le processus est le même, mais

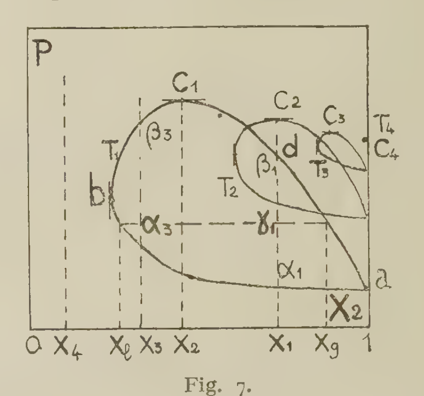


Fig. 7.
x_g et x_l se trouvent permutés par erreur sur la figure.

en c_1 le mélange est indifféremment liquide ou gazeux (point critique). Pour une composition x_3, le mélange commence à se liquéfier en α_3, mais la liquéfaction n'est jamais totale; elle passe par un maximum, puis décroît et en β_3 on retrouve un mélange gazeux de composition x_3 (c'est le phénomène de condensation rétrograde). Avec un mélange de composition x_4, on n'observe aucune liquéfaction à la température T_1. Lorsque la température croît, la surface embrassée par les différentes isothermes (T_1, T_2, T_3, ...) décroît et lorsqu'on atteint la température critique de B, elle se réduit à un point; au delà, le mélange reste constamment gazeux quelle que soit sa composition. Mais que se passe-t-il si l'on continue à comprimer, à la température T_1, le mélange gazeux de composition x_4 ou bien le mélange de composition x_3 au delà du point β_3, ou bien encore si l'on comprime un mélange quelconque à une température supérieure à T_4 (température critique du composant le moins volatil) ? On pourrait penser que le mélange gazeux reste homogène, mais cela n'est pas toujours vrai.

La possibilité de coexistence de deux phases

à ce potentiel un terme en $\left(\frac{-\mu^2\alpha}{r^6}\right)$. Cela revient à ajouter un terme correctif aux valeurs de σ_{ik} et (ε^*_{ik}) utilisées dans cette équation (ce terme correctif s'obtient facilement par identification de la nouvelle relation obtenue avec la relation (11) inchangée [37]; dans certains cas, son influence peut être négligée [82]).

(14) Pour certains systèmes, la forme de ces isothermes peut être plus compliquée, mais l'étude d'un cas simple est suffisante ici. Pour une explication élémentaire détaillée du phénomène de liquéfaction par compression d'un mélange gazeux, on peut se reporter par exemple à la thèse de Caubet [15] ou à l'ouvrage de Newitt [62], p. 307.

gazeuses à une température supérieure à la température critique du composant le moins volatil a été prévue par Van der Waals [95] et discutée théoriquement par Kamerlingh Onnes et Keeson [40] en s'appuyant sur l'équation d'état de Van der Waals. Ces derniers ont prévu, en particulier, l'existence du phénomène pour des mélanges d'hélium avec l'eau et divers gaz.

L'observation d'un ménisque de séparation dans un système (C_6H_6—H_2O, H_2O—air, H_2O—ClH) au-dessus du point critique du composant le moins volatil a été signalée par Th. des Coudres [17], mais les principales observations reposant sur des mesures quantitatives sont dues aux récents travaux de Bolshakov, Kritchevsky et Ziclis. Kritchevsky et Bolshakov [43] étudièrent d'abord le système NH_3—N_2 jusqu'à 6 000 atm, Kritchevsky et Ziclis [48] poursuivirent cette étude jusqu'à 10 000 atm avec les systèmes NH_3—N_2, NH_3-CH_4 et NH_3—(N_2 + $3H_2$); leur appareillage a été décrit d'une manière détaillée [49]. Ziclis fit ensuite des mesures analogues avec les systèmes SO_2—N_2 [106] jusqu'à 9 000 atm, les systèmes CO_2—H_2, CO_2—N_2, CO_2—CH_4 [105] jusqu'à 7 000 atm NH_3—N_2—CH_4 [107] jusqu'à 5000 atm, NH_3—He et CO_2—He [110] jusqu'à 8 000 atm. Reprenant les mesures sur le système NH_3—N_2, Ziclis parvint à atteindre 16 000 atm [109]. A ces pressions, le ménisque de séparation des deux phases n'a pas été observé visuellement; ces phases sont

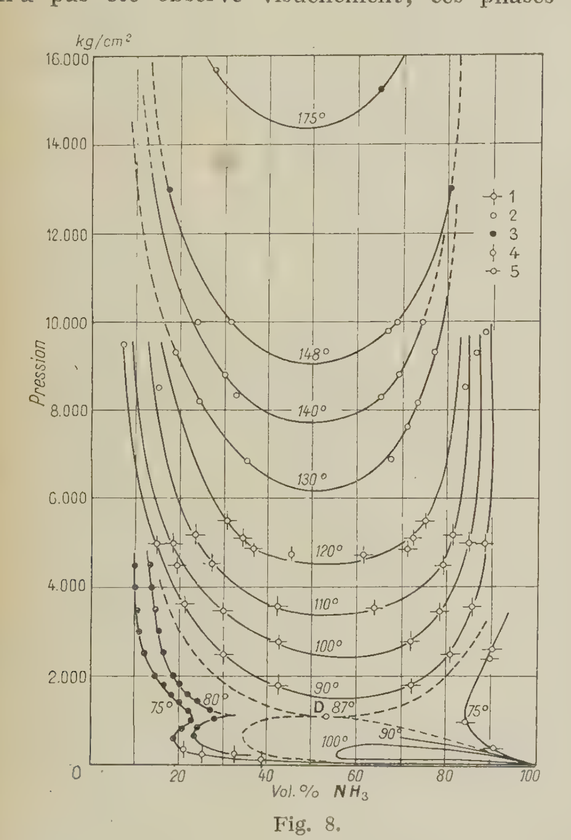


Fig. 8.

étudiées par analyse d'échantillons, d'une manière comparable à la « méthode statique » décrite précédemment (avec agitateur placé dans l'appareil).

Les résultats expérimentaux obtenus pour le système NH_3—N_2 par divers auteurs sont représentés figure 8 d'après Ziclis [109]. On reconnaît

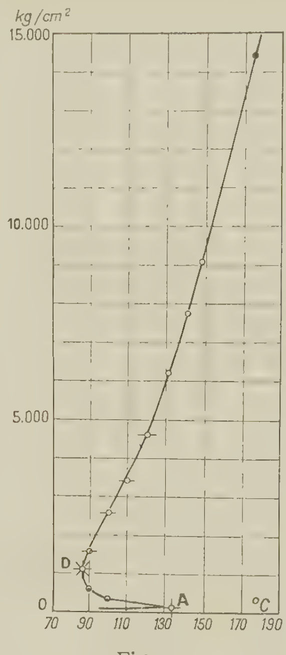


Fig. 9.

aux températures de 90 et 100° C (au bas de la figure) des isothermes analogues à celles de la figure 7. Mais, en plus, aux fortes pressions, on a d'autres isothermes correspondant à un autre équilibre de deux phases. Si l'on comprime un mélange de 40 pour 100 de NH_3, par exemple à 100° C, on voit (*fig.* 8) que le mélange ne restera pas toujours homogène, comme on aurait pu s'y attendre d'après les simples considérations précédentes (*fig.* 7); vers 2 500 kg/cm², il se séparera en deux phases. De même, si l'on comprime ce même mélange, par exemple, à la température de 175° C (la température critique de NH_3 étant seulement 133° C [48]), on aura un mélange homogène jusque vers 14 500 atm, mais à cette pression il se séparera en deux phases qu'on a tout lieu de considérer comme deux phases gazeuses, puisque la température critique est largement dépassée. Notons que dans certains cas on observe un renversement de l'ordre de superposition des deux phases en présence (phase riche en NH_3 et phase pauvre en NH_3, par exemple), par suite du changement de densité de chacune sous l'influence de la pression. C'est l' « effet barotropique » étudié déjà théoriquement par Kamerlingh Onnes et Keesom [41] qui l'ont observé avec le système liquide-gaz He—H_2. Cet effet est observable, par exemple, avec les systèmes NH_3—N_2 [43], NH_3—CH_4—H_2 [48], NH_3—CH_4—N_2 [107].

L'examen de la figure 8 montre que pour les températures de 87° C (dans le cas du système NH_3—N_2), les isothermes des deux types précédemment décrits ont un point de contact D (« point double homogène »); pour des températures plus élevées, elles sont séparées; pour des températures moins élevées, par exemple 75°, elles se fondent pour redonner deux courbes dis-

tinctes. Celle de droite correspond à la solubilité de N_2 dans NH_3 (phase liquide); elle met en évidence un maximum de solubilité lorsque la pression croît [108]. Celle de gauche représente la solubilité de NH_3 dans N_2 et présente une allure comparable à celle des courbes de la figure 6 avec un minimum et un point d'inflexion. Au delà de celui-ci, la courbe présente un maximum; pour des températures plus voisines de celle du point double homogène, ce maximum peut être un point de rebroussement (une étude particulière de ces isothermes a été effectuée par Ziclis [108]).

Sur la figure 9 nous avons représenté la courbe critique correspondant aux données de la figure 8. Les points critiques correspondent aux maxima et minima des courbes de la figure 8. Le point A représente le point critique de NH_3 pur, le point D, le « point double homogène ». On voit que jusqu'aux pressions les plus élevées étudiées, cette courbe se dirige vers les températures croissantes. Avec les systèmes NH_3—N_2—H_2, NH_3—CH_4, NH_3—N_2—CH_4 et SO_2—N_2, on obtient des courbes d'allure générale

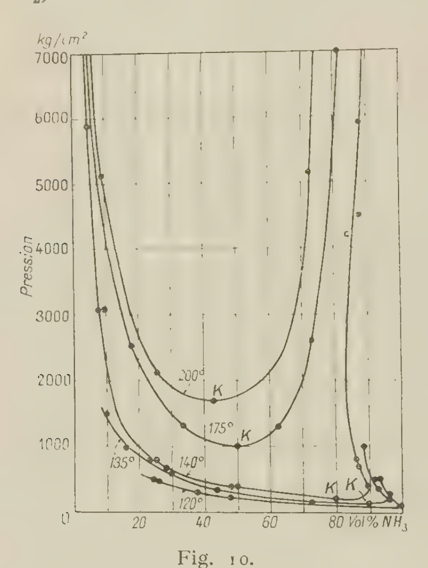


Fig. 10.

analogue à celle des figures 8 et 9. Avec les systèmes NH_3—He et CO_2—He, on observe encore une solubilité mutuelle limitée gaz-gaz, mais on n'observe pas de point double homogène et l'allure générale des courbes se trouve modifiée à basse pression (*fig.* 10); la courbe critique ne présente pas de minimum de température. Avec les systèmes CO_2—H_2, CO_2—N_2 et CO_2—CH_4, on n'observe pas l'équilibre gaz-gaz; il apparaît une phase solide riche en CO_2 lorsqu'on augmente la pression et l'on se retrouve en présence d'un équilibre solide-gaz dont la solubilité mutuelle a pu être mesurée jusqu'à 7 000 atm.

Conclusion. — Le pouvoir dissolvant des gaz comprimés est susceptible de nombreuses applications. Il peut jouer un rôle important partout où l'on utilise des gaz (ou des vapeurs) comprimés; à l'échelle industrielle, on peut citer par exemple les perturbations causées par les dépôts de silice ou de sels de sodium sur les aubes des turbines à vapeur [9], [92]; au laboratoire, il faut en tenir compte dans les essais de purification par condensation ou dans les manipulations de gaz purs susceptibles de se souiller au contact de solides ou de liquides (notamment l'huile [46]). Son rôle important dans les synthèses organiques (NH_3, par exemple) sous pression est à l'origine de plusieurs études. On lui attribue un rôle géologique [9], [38], [64], notamment dans la formation des dépôts de minerais (étain, tungstène, cuivre, molybdène, mercure) et dans la formation de certains cristaux (quartz, orthoclase) au sein d'autres minéraux (pegmatite) [60]. On peut lui trouver des applications pratiques importantes, par exemple comme solvant pour la cristallisation (l'idée remonte à Hannay [34]) ou comme solvant pour les analyses par absorption spectrographique dans les régions spectrales où l'on manque de solvants liquides transparents [80]. On peut aussi penser à utiliser les gaz comprimés comme solvants sélectifs pour la séparation des corps organiques peu stables, etc. Nous avons résumé les principaux travaux effectués dans ce domaine, mais le fait même que nous ayons pu les grouper dans une aussi courte revue montre bien l'insuffisance de ces travaux par rapport à l'importance du sujet. Il est souhaitable que les mesures expérimentales se multiplient (15) pour servir de base à des interprétations meilleures; nous avons vu, en particulier, que l'on peut en tirer d'importants renseignements sur les forces intermoléculaires. Il serait important aussi que des pressions plus élevées soient atteintes pour que les densités du solvant gazeux égalent ou dépassent celles des solvants liquides usuels; les mesures effectuées à des pressions supérieures à 1000 atm sont encore peu nombreuses, mais les quelques mesures effectuées jusqu'à 10 000 atm ou plus ont déjà permis l'observation d'un phénomène intéressant : la coexistence possible pour un système binaire, de deux phases gazeuses de composition variable avec la température et la pression. Il n'est pas impossible que l'on observe d'autres phénomènes intéressants en augmentant encore la pression jusqu'à atteindre la solidification de la phase gazeuse. On peut se demander, par exemple, si les isothermes de la figure 8 se fermeront pour certains systèmes à des pressions plus élevées, ou bien comment elles se modifieront lors de la solidification de la phase gazeuse; on peut envisager plusieurs hypothèses [105], mais dans ce domaine l'expérience semble indispensable.

Manuscrit reçu le 22 janvier 1953.

(15) La mesure des volumes molaires partiels, par exemple, a été seulement amorcée (*voir* plus haut).

BIBLIOGRAPHIE.

[1] AMAGAT E. H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1898, **127**, 88.
[2] AROYAN H. J. et KATZ D. L. — *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, 188.
[3] BARTLETT E. P. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 65.
[4] BEATTIE J. A. et STOCKMAYER W. H. — *Treatise Phys. Chem.* (Taylor et Glasstone), vol. II, States of Matter, New-York, 1951, p. 187.
[5] BENEDICT C. H. — *J. Phys. Chem.*, 1896-1897, **1**, 397.

[6] BERTRAND G. et LECARME C. — *C. R. Acad. Sc.*, 1905, **141**, 321.
[7] BIRD R. B., SPOTZ E. L. et HIRSCHFELDER J. O. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1395.
[8] BOLSHAKOV P. E. et LEBEDEVA E. S. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1940, **12**, 501.
[9] BOOTH H. S. et BIDWELL R. M. — *Chem. Rev.*, 1949, **44**, 477.
[10] BRAUN F. — *Ann. Phys. Chem.*, 1888, **34**, 943.
[11] BRAUNE H. et STRASSMANN F. — *Z. Phys. Chem.*, A, 1929, **143**, 225.
[12] CAILLETET L. — *J. Physique*, 1880, **9**, 192; *C. R. Acad. Sc.*, 1880, **90**, 210.
[13] CAILLETET L. et COLLARDEAU E. — *Ann. Chim. Phys.*, 1889, **18**, 269; *C. R. Acad. Sc.*, 1889, **108**, 1280.
[14] CAMPBELL F. H. — *Trans. Faraday Soc.*, 1914-1915, **10**, 197.
[15] CAUBET F. — *Thèse*, Bordeaux, 1901.
[16] CHARNLEY A., COOK D., EWALD A. H. et ROWLINSON J. S. — Colloque sur les changements de phases, *Soc. Chim. Phys.*, Paris, juin 1952.
[17] DES COUDRES TH. — *Ann. Physik*, 1924, **73**, 289.
[18] CUPPLES H. L. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1026.
[19] DARMOIS E. — *Thermodynamique et Rayonnement*, Paris, 1947, p. 155.
[20] DARMOIS E. — *J. Physique Rad.*, 1943, **4**, 129 et 233; 1944, **5**, 25, 73, 252 et 280.
[21] DIEPEN G. A. M. et SCHEFFER F. E. C. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4085.
[22] DIEPEN G. A. M. et SCHEFFER F. E. C. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1950, **69**, 604.
[23] EUKEN A. et BRESSLER F. — *Z. Phys. Chem.*, A, 1928, **134**, 230.
[24] FIELD T. E. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2535.
[25] FRANKLIN E. C. et KRAUS C. A. — *Amer. Chem. J.*, 1900, **24**, 83.
[26] GAMBURG D. — *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1950, **24**, 272.
[27] GAMBURG D. — *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1951, **79**, 459.
[28] GERRY H. T. et GILLESPIE L. J. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 270.
[29] GILLESPIE L. J. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 121.
[30] GILLESPIE L. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 305 et 1926, **48**, 28.
[31] GILLINGHAM T. E. — *Econ. Geol.*, 1948, **43**, 242.
[32] GUGGENHEIM E. A. et MC GLASHAN M. L. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1951, **206**, 448.
[33] HAMMERSCHMIDT E. G. — *Amer. Gaz J.*, 1946, **165**, 21.
[34] HANNAY J. B. — *Proc. Roy. Soc.*, 1880, **30**, 188, 450 et 484; *Chem. News*, 1880, **41**, 106.
[35] HANNAY J. B. et HOGHARTH J. — *Proc. Roy. Soc.*, 1879, **29**, 324 et 1880, **30**, 178; *Chem. News.*, 1880, **41**, 103.
[36] HILDEBRAND J. H. et SCOTT R. L. — *The solubility of non electrolytes*, New-York, 1950.
[37] HIRSCHFELDER, J. O., BIRD R. B. et SPOTZ E. L. — *Trans. A. S. M. E.*, 1949, **71**, 921.
[38] INGERSON E. — *Econ. Geol.*, 1934, **29**, 454.
[39] IPATEV V. V., TEODOROVITCH V. P., BRESTKINE A. P. et ARTEMOVITCH V. S. — *J. Phys. Khim. S. S. S. R.*, 1948, **22**, 833.
[40] KAMERLINGH ONNES H. et KEESOM W. H. — *Proc. Roy. Acad. Sc.*, Amsterdam, 1907, **9**, 786; 1907, **10**, 231.
[41] KAMERLINGH ONNES H. et KEESOM W. H. — *Proc. Roy. Acad. Sc.*, Amsterdam, 1906, **9**, 459; 1907, **9**, 501, 508 et 660.
[42] KENNEDY G. C. — *Econ. Geol.*, 1950, **45**, 629.
[43] KRITCHEVSKY I. et BOLSHAKOV P. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1941, **14**, 353; *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1941, **15**, 184.
[44] KRITCHEVSKY I. et GAMBURG D. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1942, **16**, 362; *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1943, **17**, 215.
[45] KRITCHEVSKY I. R. et HASANOWA N. E. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1939, **10**, 199.
[46] KRITCHEVSKY I. R. et KALVARSKAYA R. S. — *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1940, **14**, 748.
[47] KRITCHEVSKY I. et KOROLEWA M. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1941, **15**, 327.
[48] KRITCHEVSKY I. et ZICLIS D. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1943, **18**, 264; *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1943, **17**, 126.
[49] KRITCHEVSKY I. et ZICLIS D. — *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1943, **17**, 115.
[50] LARSON A. T. et BLACK C. A. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1015.
[51] LEWIS W. K. et LUCKE C. D. — *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 725.
[52] LEWIS C. H. et RANDALL M. — *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, New-York, 1923.
[53] LONDON F. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 8.
[54] LURIE E. et GILLESPIE J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1146.
[55] MC FARLANE W. et WRIGHT R. — *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 207.
[56] MC HAFFIE I. R. — *Phil. Mag.*, 1927, **3**, 497.
[57] MC HAFFIE I. R. — *Phil. Mag.*, 1926, **1**, 561.
[58] MICHELS A., SKELTON G. F. et DUMOULIN E. — *Physica*, 1950, **16**, 830.
[59] MILLER P. et DODGE B. F. — *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **22**, 434.
[60] MOREY G. W. — *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, 1942, **42**, 980.
[61] MOREY G. W., HESSELGESSER J. M. et WASHINGTON D. C. — *Trans. A. S. M. E.*, 1951, **73**, 865.
[62] NEWITT D. M. — *The design of high pressure plant and the properties of fluids at high pressures*, Oxford, 1940.
[63] NEWITT D. M., RUHEMANN M. et leurs collaborateurs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **171** A, 121; 1940, **176** A, 140; 1941, **178** A, 506; 1951, **209** A, 1, 14 et 143.
[64] NIGGLI P. — *Z. Anorg. Chem.*, 1912, **75**, 161.
[65] OLD R. H., SAGE B. H. et LACEY W. N. — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 1223.
[66] ÖLANDER A. et LIANDER H. — *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 1437.
[67] PARTINGTON J. R. — *An advanced treatise on physical chemistry. The properties of liquids*, Londres, 1951,
[68] PARTINGTON J. R. et HUTINGFORD D. B. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 160.
[69] PERKINS A. J. — *J. Chem. Physics*, 1937, **5**, 180.
[70] PICTET R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1895, **120**, 64.
[70 *bis*] POLLITZER F. et STREBEL E. — *Z. Phys. Chem.*, 1924, **110**, 768.
[71] POYNTING J. H. — *Phil. Mag.*, 1881, **12**, 32.
[72] RANDALL M. et SOSSNICK B. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 967.
[73] REAMER H. H., OLDS R. H., SAGE B. H. et LACEY W. N. — *Ind. Eng. Chem.*, 1944, **36**, 381.
[74] REAMER H. H., SAGE B. H. et LACEY W. N. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 609.
[75] REAMER H. H., OLD R. H., SAGE B. H. et LACEY W. N. — *Ind. Eng. Chem.*, 1943, **35**, 791.
[76] REGNAULT V. — *Ann. Chim. Phys.*, 1845, **15**, 129.
[77] RIBAUD G. — *Thèse*, Paris, 1919, p. 67; *Ann. Phys.*, 1919, **12**, 107.
[78] ROBIN S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 218.
[79] ROBIN S. — *Thèse*, Paris, 1951; *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 415 et 501.
[80] ROBIN S. — *Thèse*, Paris, 1951; *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 1.
[81] ROBIN S. et VODAR B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1840; *J. Chem. Phys.* 1950, **18**, 1413.

[82] ROBIN S. et VODAR B. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 264.
[83] ROBIN S., VODAR B. et BERGEON R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 2189.
[84] SADDINGTON A. W. et KRASE N. W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 353.
[85] SAGE H. et LACEY W. — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 103.
[86] SAGE B. H. et LACEY W. N. — *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1940, **136**, 136.
[87] SAGE B. H., LACEY W. N. et leurs collaborateurs. — *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 214; 1938, **30**, 1296; 1939, **31**, 1497; 1940, **32**, 118, 743, 992, 1085 et 1262; 1942, **34**, 1008, 1108 et 1526; 1944, **36**, 88; 1948, **40**, 1299; 1949, **41**, 475; 1950, **42**, 508, 534, 735 et 1258; 1951, **43**, 976, 1436, 1628, 2112 et 2515.
[88] SANDER W. — *Z. Phys. Chem.*, 1912, **78**, 513.
[89] SCHILLER N. — *Ann. Physik*, 1897, **60**, 755; *J. Soc. Chim. Phys. Russe*, 1897, **29**, 7.
[90] SCHEN WU W. et DODGE B. F. — *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 95.
[91] SMITS A. — *Z. Elektrochem.*, 1903, **33**, 663; *Z. Phys. Chem.*, 1905, **51**, 193.
[92] STRAUB F. G. — *Univ. Illinois Bull. Eng. exp. sta. Bull. Sies* n° 364, 1946.
[93] TAMALDGE J. M. — *J. Phys. Chem.*, 1896-1897, **1**, 547.
[94] TYRER D. — *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 621.
[95] VAN DER WAALS J. D. — *Zittingversl. Kon. Acad. Wentensch. Amst.*, 1894, p. 133.
[96] VAN LAAR J. J. — *Z. Phys. Chem.*, 1929, **145**, 207.
[97] VILLARD P.—*J. Physique* 1894, **3**, 441; *C. R. Acad. Sc.*, 1895, **120**, 182; *Ann. Chim. Phys.*, 1899, **10**, 409.
[98] VILLARD P. — *J. Physique* 1896, **5**, 453; *Z. Phys. Chem.*, 1897, **23**, 373; *Ann. Chim. Phys.*, 1897, **11**, 289.
[99] WEBSTER T. J. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1950, **69**, 343.
[100] WEBSTER T. J. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **214**, 61.
[101] WIEBE R. — *Chem. Rev.*, 1941, **29**, 475.
[102] WIEBE R. et GADDY V. L. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 475.
[103] WOOD R. W. — *Z. Phys. Chem.*, 1896, **19**, 689.
[104] WRIGHT R. et Mc GREGOR T. — *J. Chem. Soc.*, 1929, **1**, 1364.
[105] ZICLIS D. — *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1946, **20**, 181.
[106] ZICLIS D. — *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1947, **21**, 349.
[107] ZICLIS D. — *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1951, **76**, 97.
[108] ZICLIS D. — *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1952, **83**, 585.
[109] ZICLIS D. — *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1952, **86**, 993.
[110] ZICLIS D. — *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1952, **86**, 1159.

Nous regrettons de n'avoir pu nous procurer les références suivantes :

[*a*] KRITCHEVSKY. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1940, **12**, 480.
[*b*] KRITCHEVSKY et KALVARSKAYA. — *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 1940, **13**, 49.
[*c*] KRITCHEVSKY et HASANOWA. — *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1939, **13**, 106 et 1690.
[*d*] KRITCHEVSKY et ZICLIS. — *J. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 1941, **15**, 1059.

ERRATUM DE L'ARTICLE

SUR LA TECHNIQUE DE RÉALISATION DU MONOCHROMATISME D'UN FAISCEAU IONIQUE D'ACCÉLÉRATEUR

Par Henri BRUCK.

(Avril 1953, **14**, 251-256).

Page 252, colonne 1, ligne 6, *au lieu de* électrovolt, *lire* en électron-volts.

Page 252, formule (3), *au lieu de* $l_s = G(l_c = C\alpha_c^n)$, *lire* $l_s = G(l_c + C\alpha_c^n)$.

Page 252, formule (10), *au lieu de*

$$R = \frac{(2n)^{\frac{n}{n+1}}}{n} E^{-\frac{n}{n+1}} \Gamma_n, \qquad \textit{lire} \quad R = \frac{(2n)^{\frac{n}{n+1}}}{n+1} E^{-\frac{n}{n+1}} \Gamma_n.$$

Page 252, formule (12), *au lieu de* $\Gamma_n = \frac{D}{G^{\,n+1}\sqrt{C}}$, *lire* $\Gamma_n = \frac{D}{G.\sqrt[n+1]{C}}$.

Page 255, colonne 1, ligne 15, *au lieu de* $r = 40$ m *lire* $r = 40$ cm.

Page 256, colonne 2, ligne 9, *au lieu de* pente, *lire* fente.

Page 256, colonne 2, ligne 18, *au lieu de* moins moléculaires, *lire* monomoléculaire.

LETTRES A LA RÉDACTION

RÉALISATION D'UNE ALIMENTATION STABILISÉE POUR AMPLIFICATEURS

Par R. Génin.
Laboratoire des rayons X.

Pour la réalisation des amplificateurs de haut gain, il est intéressant de disposer d'une source de tension stable vis-à-vis des variations de tension du secteur et de faible résistance interne, pour éviter le couplage des étages de l'amplificateur par alimentation commune, couplage qui peut entraîner la naissance d'accrochages le plus souvent en basse fréquence (motorboating).

De plus, pour les amplificateurs susceptibles d'amplifier les fréquences de l'ordre de 50 ou 100 périodes, il est important de réduire au maximum la tension d'ondulation provenant des imperfections du filtre.

Le schéma proposé (*fig.* 1) est classique; il utilise la contre-réaction, l'amplificateur de correction à courant continu comportant deux étages. Une fraction de la tension de sortie est comparée avec la tension de référence fournie par un tube à gaz 85 A_1 dans l'amplificateur de différence symétrique constitué par le tube 6 J 6. Le signal dû au déséquilibre engendré dans la double triode par une variation de la tension de sortie est amplifié par une EF 42, et contrôle trois tubes 6 V 6 en parallèle montés en amplificateur à cathode asservie, la cathode suivant les variations du potentiel de grille, dans le sens convenable à la correction de la variation initiale.

Les propriétés sont les suivantes :

— tension de sortie : ajustable entre 200 et 300 V;

— débit : le débit permis dépend des tubes utilisés (à cet égard, des tubes 6 AS 7 seraient préférables aux 6 V 6) et du transformateur utilisé, en particulier de la tension au secondaire; pour obtenir un débit de 150 mA à 300 V, la tension redressée à la sortie du filtre doit être au moins 600 V à vide;

— résistance interne : 1,6 Ω ;

— coefficient de stabilisation pour les variations du secteur, le coefficient étant défini par

$$S_1 = \frac{\frac{u}{U}}{\frac{e}{E}},$$

où u est la variation de la tension du secteur à partir de la valeur U et e la variation de la tension de sortie à partir de la valeur E, on a

$$S_1 = 370;$$

Fig. 1.

— tension résiduelle à 100 périodes : $1,4.10^{-3}$ V efficace.

La courbe I donne la tension de sortie en fonction de la tension du secteur à débit constant, la courbe II représente la tension de sortie en fonction du débit.

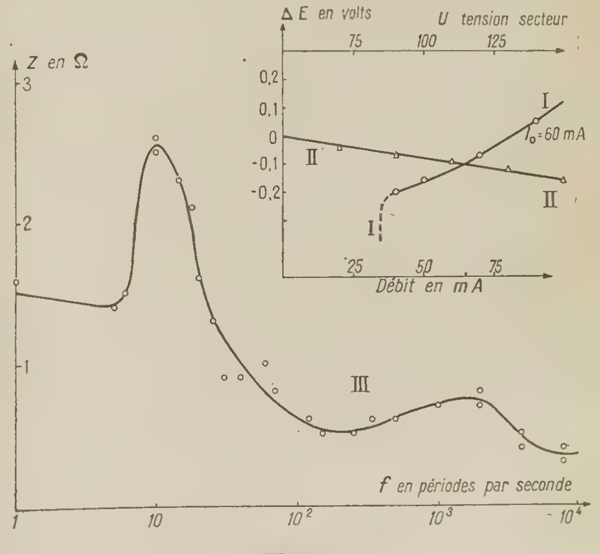


Fig. 2.

Dans les deux cas, les mesures ont été effectuées par une méthode d'opposition (*fig.* 2).

La résistance interne déduite de la courbe II correspond à des modifications très lentes du débit obtenues par déplacement du curseur d'un potentiomètre; or, en pratique, l'alimentation sera plutôt soumise à des variations rapides de débit. Aux fréquences élevées, un condensateur de bonne qualité de 8 μF placé entre la borne de sortie et la masse assure à l'alimentation une impédance faible, mais il est intéressant d'étudier la résistance interne aux fréquences acoustiques. Pour faire cette étude, on module le courant débité par l'alimentation stabilisée dans une lampe de puissance en attaquant la grille de cette lampe par un générateur basse fréquence; on mesure la variation de tension aux bornes de l'alimentation pour une variation de débit donnée.

La courbe III donne le résultat des mesures; la liaison CR permet de réinjecter la totalité des variations de la tension de sortie sur la grille du tube 6 J 6 pour les fréquences supérieures à quelques dizaines de périodes par seconde, au lieu de la fraction $\frac{R_2}{R_1+R_2}$ pour les fréquences très basses; c'est pourquoi la résistance interne de l'alimentation est inférieure à 1,6 Ω pour les fréquences élevées. Le maximum qui ne dépasse pas 2,5 Ω sur la courbe III au voisinage de 10 p/s est dû à l'accroissement de l'impédance du filtre au voisinage de la résonance.

Manuscrit reçu le 28 mars 1953.

ÉCHELLE QUANTIQUE DES MASSES, DES LONGUEURS ET DES TEMPS

Par René REULOS,
Faculté des Sciences de Grenoble.

La seule grandeur naturelle dont la quantification apparaisse simplement est la *charge électrique*. Dans la théorie relativiste, elle a le privilège d'être un *invariant*. Il en est de même de son carré, dont les dimensions sont L. M. (puisque le temps a disparu). Des grandeurs d'un caractère moins direct : *l'action* et le *moment cinétique*, ont la même dimension et jouissent des mêmes propriétés d'invariance; il n'y a donc rien d'étonnant qu'elles soient également quantifiées. Soit e le quantum d'électricité, h le quantum d'action, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ le quantum de moment cinétique, grandeurs supposées exprimées en unités L. M. de la relativité. Nous posons

$$a = \frac{h}{e^2} = 861, \qquad \mathfrak{a} = \frac{\hbar}{e^2} = 137. \tag{1}$$

Nous comprenons maintenant pourquoi l'échelle des masses ne se laisse pas partager en parties égales comme l'échelle des charges électriques. On ne peut quantifier que le produit d'une *masse* par une *longueur conjuguée* Λ (cyclique), que l'on exprimera en *action*, ou le produit de cette même masse par la longueur conjuguée $r = \frac{\Lambda}{2\pi}$ (polaire), que l'on quantifiera en *moment cinétique*. m étant une masse expérimentale donnée, Λ et r les longueurs cycliques et polaires conjuguées, on aura

$$m\Lambda = \left(\frac{n}{2}\right) h \qquad \text{et} \qquad mr = \left(\frac{n}{2}\right) \hbar,$$

soit en vertu de (1),

$$m = \left(\frac{n}{2}\right) \mathfrak{a} \left(\frac{e^2}{r}\right).$$

Nous n'avons plus besoin maintenant de la relativité, et pouvons introduire le temps physique t (exprimé en secondes). Nous revenons ainsi au système L. M. T.

Nous ne changeons pas nos notations, mais h, $\hbar$ et e reprendront les valeurs bien connues, tandis que a et $\mathfrak{a}$ deviendront $\frac{hc}{e^2}$ et $\frac{\hbar c}{e^2}$, sans changer de valeur, et que m deviendra $m_1 = \left(\frac{n}{2}\right) \mathfrak{a} \left(\frac{e^2}{c^2 r_0}\right)$, mais $\frac{e^2}{c^2 r_0}$ *représente une masse*. Si nous faisons $r_0 = 2{,}8175.10^{-13}$ cm, nous obtenons la masse de l'électron ($m_0 = 9{,}1072.10^{-28}$ g), que nous adoptons arbitrairement pour masse fondamentale, tandis que r_0 devient l'élément polaire fondamental, auquel correspond l'élément cyclique $\Lambda_0 = 1{,}77.10^{-12}$ cm.

Ceci posé, nous considérons l'échelle des masses ayant pour base m_0, chaque masse m_{p+1} étant reliée à la masse m_p de rang immédiatement inférieur par la relation de récurrence $m_{p+1} = \frac{n}{2} \mathfrak{a}\, m_p$, de sorte que la masse de rang p a pour *terme général* $m_{pn} = \left(\frac{n}{2}\right)^p \mathfrak{a}^p\, m_0$. Cette suite est infinie dans les deux sens, c'est-à-dire pour les valeurs négatives de p aussi bien que pour les valeurs positives. Comme d'une part, la masse $n_0 m_0$ peut tout aussi bien servir de masse fondamentale pourvu que n_0 soit entier, et que d'autre part, l'indice n n'est pas forcément le même d'un terme au suivant, on peut écrire plus généralement :

$$\left.\begin{aligned} m_{(n_0 p_0,\, n_1 p_1,\, n_2 p_2,\, \ldots)} &= (n_0,\, n_1^{p_1},\, n_2^{p_2},\, \ldots)\, \alpha^p m_0 \\ &= (n_0,\, n_1^{p_1},\, n_2^{p_2},\, \ldots)\, \frac{\alpha^p e^2}{c^2 r_0} \\ \left(\text{avec } p_1 + p_2 + p_3 + \ldots = p,\ \alpha = \frac{\mathfrak{a}}{2}\right)&. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

On aurait de même pour les longueurs associées

$$\Lambda_{(n_0 p_0,\, n_1 p_1,\, n_2 p_2,\, \ldots)} = (n_0^{-1},\, n_1^{-p_1},\, n_2^{-p_2},\, \ldots)\, \alpha^{-p} \Lambda_0. \tag{3}$$

$$r_{(n_0 p_0,\, n_1 p_1,\, n_2,\, p_2,\, \ldots)} = (n_0^{-1},\, n_1^{-p_1},\, n_2^{-p_2},\, \ldots)\, \alpha^{-p} r_0. \tag{4}$$

avec

$$r_0 = \frac{e^2}{m_0 c^2} = \mathfrak{a}^{-1} \frac{\hbar}{m_0 c} = a^{-1} \rho_0. \tag{5}$$

Nous avons introduit le temps (exprimé en secondes), à la place de la quatrième dimension (exprimée en centimètres). Nous devons donc stratifier le temps suivant la même règle, en introduisant la « période » $\tau = \frac{\Lambda}{c}$ et la « fréquence » $\nu = \frac{c}{\Lambda}$, nous avons ainsi

$$\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0} = \frac{1}{2}\,\frac{m_0 c^3}{2\pi e^2},$$

$$\nu_{(n_0 p_0,\, n_1 p_1,\, n_2 p_2,\, \ldots)} = (n_0,\, n_1^{p_1},\, n_2^{p_2},\, \ldots)\, \alpha^p \nu_0, \qquad (6)$$

formules qui viennent introduire un « *spectre de raie* » dans le domaine de la masse, de la longueur et du temps.

Dans la formule (2), nous retenons surtout $p = 0$, $n_0 = 1$, ce qui donne l'électron, $p = 1$, $n_0 = 1$, $n = 3$, 4, 8 et 27 ce qui donne trois mésons connus (μ, π et τ) [1], ainsi que le proton, avec des écarts variant de 0,3 à 1 pour 100.

Remarquons que les corpuscules tels que l'électron, le méson μ, le proton, qui contiennent un nombre *impair* de moments $\frac{h}{4\pi}$ ont un spin $\frac{1}{2}$ tandis que le méson π d'indice 4 est considéré comme ayant le spin unité. Ce résultat fournirait une première indication sur le spin d'une particule dont la masse a été mesurée.

Enfin, puisque les longueurs, les temps et les fréquences subissent une quantification normée sur la masse de l'électron, la formule (6) devrait contenir les *spectres optiques*, et en particulier les fréquences fondamentales de Ritz. Leurs valeurs expérimentales nous montrent qu'il faut prendre p négatif et lui donner la valeur -2, qu'il n'y a qu'un seul indice n, on a d'autre part $n_0 = 1$, on pose $n_1 = n$, $n_2 = 2n$, $n_3 = 1$

$$R = \frac{1}{2}\, a^{-3} \nu_0,$$

la formule (6) s'écrit alors (en remplaçant α par a du fait de la quantification orbitale)

$$\nu_n = R n^{-2}$$

qui représente précisément la valeur théorique de ce terme spectral, expression qui avait assuré le succès de la théorie de Bohr, *parce que R n'est autre que la constante* de Rydberg.

En poussant l'approximation jusqu'à la *structure fine*, Sommerfeld introduit des termes d'ordre supérieur correspondant à $p = -5, -7, \ldots$ et qui rentrent encore dans notre formule générale. On comprend ainsi que la *constante de structure fine* ou son inverse a puissent intervenir à la fois dans la *structure des spectres optiques* et dans la détermination des *masses mésoniques*, alors que ces problèmes ne paraissaient présenter aucun point commun.

[1] REULOS R. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 27 S à 29 S.
DE BROGLIE L. — *J. Physique Rad.*, janvier 1950, **11** (séance de la Soc. Phys., 18 nov. 1949), 30 S.
STUECKELBERG. — *Nature*, 1939, **144**, 118.

Manuscrit reçu le 26 mars 1953.

ABSORPTION INFRAROUGE DE LA FRÉQUENCE ν_2 DE CH_4 COMPRIMÉ

Par R. COULON, B. OKSENGORN et St. ROBIN,
Laboratoire des Hautes Pressions,
Bellevue.

On sait que la fréquence ν_2 de CH_4 est normalement interdite dans l'infrarouge; d'autre part, comme elle se situe vers 1530 cm^{-1}, elle est au voisinage du maximum d'absorption de la bande 1595 cm^{-1} de H_2O, ce qui rend son observation très difficile. Cette bande n'a été observée que récemment bien que l'on ait calculé depuis longtemps [1] sa fréquence d'après celle d'autres bandes considérées comme des bandes de combinaison. Elle a été observée en Raman pour CH_4 liquide sous forme d'une bande diffuse très faible avec la fréquence 1529 cm^{-1} [2]; l'absorption infrarouge de CH_4 liquide présente une large bande vers 1300 cm^{-1} (ν_4), avec un léger épaulement vers 1500 cm^{-1} qu'on a pensé pouvoir attribuer à la fréquence ν_2. On sait, d'autre part, que pour d'autres molécules pyramidales, SiH_4 et GeH_4, par exemple, la fréquence ν_2 a pu être facilement observée en absorption dans le gaz à basse pression [4], bien que normalement inactive, par suite de la proximité de la fréquence ν_4 et d'une interaction de résonance du type Coriolis entre ν_2 et ν_4. Avec CH_4, bien que ν_2 et ν_4 soient plus distantes dans l'échelle des fréquences, on peut s'attendre à ce que ν_2 soit observable avec CH_4 gazeux; elle a, en effet, été signalée [5] pour $\nu_2 \neq 1533{,}6$ cm^{-1}, mais sans aucun détail complémentaire.

Des fréquences normalement interdites dans l'infrarouge ayant été observées récemment avec H_2, N_2, O_2 et CO_2 [6] comprimés, avec une intensité croissant initialement comme le carré de la pression, nous avons pensé pouvoir mettre à profit ce phénomène pour faire apparaître nettement en absorption la fréquence ν_2 pour CH_4 gazeux. L'appareillage a été déjà décrit [7]; les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer muni d'un prisme de ClNa; la vapeur d'eau atmosphérique n'a pu être éliminée que par un balayage énergique à l'argon pur et sec de tout le trajet optique. Nous avons utilisé du CH_4 commercial renfermant moins de 1 pour 100 d'impuretés (principalement de l'éthane et un peu d'azote) et environ 35 mg d'eau au mètre cube, quantité trop faible pour gêner les mesures [8] dans nos conditions expérimentales.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1 où l'on a porté le coefficient d'extinction $\left(\varepsilon = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I}\right)$ (l, épaisseur de la couche absorbante, ici 2,5 mm) en fonction du nombre d'ondes ν'. Deux maxima A et B se distinguent sur le flanc de la bande ν_4 dont le maximum est situé du côté des faibles fréquences par rapport à la figure. Le maximum A peut être attribué à ν_2; son somme est trouve à 1537 cm^{-1}. Le maximum B doit probablement être attribué à la forte bande ν_8 (1472 cm^{-1}) de l'éthane; ceci est compatible avec un calcul simple effectué à partir de mesures d'intensité de cette bande [9]; nous avons vérifié, en outre, que l'addition

de petites quantités de C_2H_6 à notre CH_4 augmentait l'intensité relative de cette bande.

Le coefficient d'absorption apparent de A n'est pas proportionnel à l'épaisseur l de gaz comprimé (à pression égale de CH_4); ceci est dû au fait que la

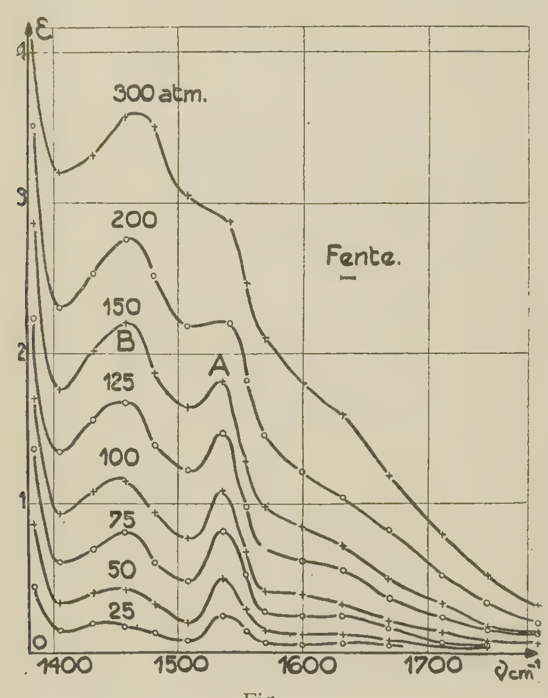


Fig. 1.

bande est résoluble, mais non résolue dans les conditions de l'expérience; étant donné la faible ouverture de nos fenêtres, nous n'avons pas pu réduire suffisamment les fentes pour observer cette résolution (comme cela a été fait avec SiH_4 et GeH_4 [4]).

Nos mesures présentent cependant l'avantage de mettre nettement en évidence la fréquence ν_2 en absorption avec CH_4 gazeux; d'autre part, l'examen de la figure 1 montre que l'intensité de ν_2 ne semble pas croître aussi rapidement que si elle obéissait à une loi quadratique en fonction de la densité du gaz comprimé; aux fortes pressions, elle n'apparaît plus que comme un épaulement à ν_4 conformément à ce qui a été observé avec CH_4 liquide.

[1] HERTZBERG G. — Molecular spectra and molecular structure. II. Infra-red and Raman spectra of polyatomic molecules, New-York, 1947, p. 306.
[2] RANK D. H., SCHULL E. R. et AXFORD D. W. E. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 116.
[3] HOLDEN R. B., TAYLOR W. J. et JOHNSTON H. L. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1356.
[4] TINDALL C. H., STRAWLEY J. W. et NIELSEN H. H. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 151 et 161.
[5] BURGESS J. S. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 302.
[6] WELSH H. L., CRAWFORD M. F. et LOCKE J. L. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 580.
[7] COULON R., OKSENGORN B., ROBIN S. et VODAR B. — *J. Physique Rad.*, 1953, **13**, 63.
[8] HETTNER G. — *Ann. Physik*, 1918, **55**, 476.
[9] SMITH L. G. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 139.

Manuscrit reçu le 23 mars 1953.

DISPERSION DE LA VITESSE DES ULTRASONS AUTOUR DE LA RÉGION CRITIQUE DE L'ÉTHANE

Par Jack NOURY,
Laboratoires des Hautes Pressions,
Bellevue.

Faisant suite à une précédente étude de la vitesse des ultrasons de 960 kHz dans la région critique de l'éthane [1] par la méthode de la diffraction de la lumière [2], j'ai effectué des mesures similaires à des fréquences différentes (590 et 416 kHz) à la température critique (32,2° C).

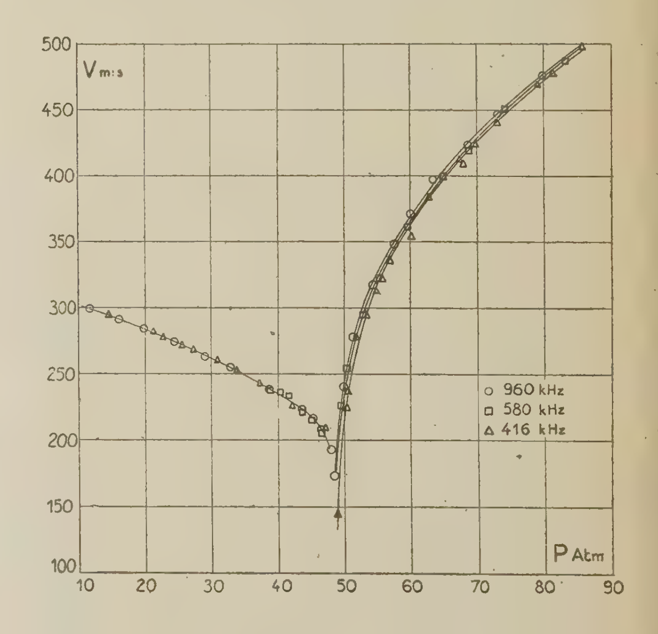
Pour des pressions inférieures à la pression critique, toutes les valeurs sont groupées et il est impossible de conclure à une dispersion quelconque dans cette région pour la gamme de fréquence explorée.

Par contre, pour des pressions supérieures à la pression critique, il semble que la vitesse subisse une très légère dispersion en fonction de la fréquence.

Parallèlement à ce que j'avais précédemment remarqué dans l'anhydride carbonique [3], par comparaison avec les résultats de Herget [4], la vitesse des ultrasons dans l'éthane s'accroît sensiblement quand la fréquence augmente, ce qui est conforme aux précédentes observations ainsi qu'aux considérations théoriques relatives à différents gaz polyatomiques dispersifs [5], [6], [7], [8] aux faibles pressions.

D'autre part, l'écart entre les valeurs obtenues à des fréquences différentes paraît être sensiblement constant lorsque la pression varie.

Dans les conditions expérimentales décrites, il ne



semble donc pas exister, du moins pour l'éthane, une dispersion caractéristique de l'état critique analogue à celle signalée par Chynoweth et Schneider pour le xénon [9].

Il faut remarquer cependant que les mesures de ces auteurs ne sont pas faites dans les mêmes conditions, ils font varier la température pour un remplis-

sage donné alors que j'opère à température constante en variant la pression. En outre, ils utilisent un interféromètre acoustique.

Du point de vue des perturbations dues à l'échauffement produit par les ultrasons mêmes, l'avantage de la méthode optique que j'utilise réside en ce que la mesure s'effectue dans une tranche assez bien déterminée de la colonne fluide, à une certaine distance du quartz oscillant, ce qui réduit l'effet de la non-uniformité des températures provoquée par l'irradiation acoustique; cette circonstance paraît favorable dans le cas où l'absorption est intense.

[1] NOURY J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 303-305.
[2] LUCAS R. et BIQUARD P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 2132.
[3] NOURY J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1036-1038.
[4] HERGET C. M. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 537.
[5] RICHARD W. T. et REID J. A. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 193.
[6] KNESER H. O. — *Ann. Physik*, 1931, **11**, 777.
[7] WALLMANN M. H. — *Ann. Physik*, 1934, **21**, 671.
[8] NOMOTO T., IKEDA O. et KISHIMOTO T. — *J. Chem. Soc. Japan*, 1952, **7**, 117-118.
[9] CHYNOWETH A. G. et SCHNEIDER W. G. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1777.

Manuscrit reçu le 18 mars 1953.

FORCES INTERIONIQUES DANS LES MÉTAUX

Par A. HERPIN,
Centre d'Études nucléaires, Saclay,
Service de Physique mathématique.

1. Le calcul de l'énergie potentielle d'un métal par la méthode cellulaire [1] montre que l'énergie des électrons de valence est fonction du volume de la cellule. De plus, chaque ion exerce sur ses voisins des forces d'origine purement électrostatique [forces de Born (1)] dont on peut tenir compte grâce à un potentiel $\Phi(r)$, r étant la distance de deux ions. En définitive, on peut écrire l'énergie totale du cristal sous la forme

$$E_l = \sum_i W_0(V_i) + \sum_{i,j} \Phi(r_{ij}), \qquad (1)$$

V_i étant le volume de l'ion i, défini par la méthode cellulaire, et r_{ij} la distance des ions i et j_2.

2. Lorsque le cristal est déformé, chaque ion est déplacé de $\mathbf{u}_i$, et son volume de chaque ion varie de

$$\delta V_i = \sum_{j \text{ voisins de } i} S_{ij} \frac{\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)}{r_{ij}}. \qquad (2)$$

D'où l'énergie du cristal déformé :

$$E_c = E_0 + E_1 + E_2. \qquad (3)$$

(1) On désigne par force de Born une force dérivant d'un potentiel fonction de la distance.

E_0 est le potentiel statique (énergie de cohésion), E_1 un potentiel linéaire par rapport aux déplacements, qui est nul si le cristal est stable (ce qui permet de calculer le paramètre du réseau), E_2 est le potentiel élastique, quadratique par rapport aux déformations.

$$E_2 = \sum_i \frac{\delta^2 W_0}{\delta V_i^2} \delta V_i^2 + \sum_{\beta\alpha} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \Phi}{\mathrm{d}r^2}\right)(u_\alpha^i - u_\alpha^j)(u_\beta^i - u_\beta^j \delta_{\alpha\beta})$$
$$+ \sum_{\alpha\beta} \sum_{i,j} \left(\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}r}\right)(r_{ij_\alpha})(r_{ij_\beta})(u_\alpha^i - u_\alpha^j)(u_\beta^i - u_\beta^j).$$

Soit, d'après (2)

$$E_2 = \sum_i \sum_{\substack{j,k \\ \text{voisins de } i}} A_{i\,jk} \frac{\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)}{\mathbf{r}_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ik}(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_k)}{\mathbf{r}_{ik}}$$
$$+ \sum_{i,j} \sum_{\alpha\beta} B_{ij}^{\alpha\beta}(u_\alpha^i - u_\alpha^i)(u_\beta^j - u_\beta^j).$$

On peut alors regrouper les termes, de façon à mettre le potentiel élastique sous la forme plus classique :

$$E_2 = \mathop{S}_{\alpha\beta} \sum_{i,j} C_{\alpha\beta}^{ij} u_\alpha^i u_\beta^j.$$

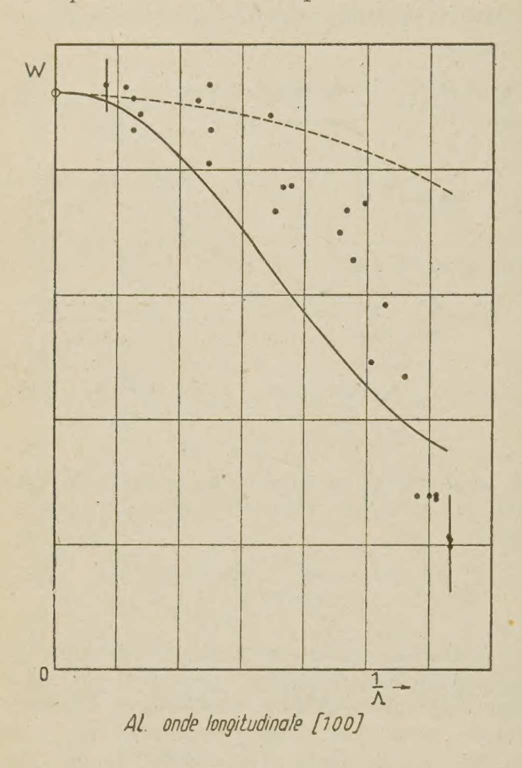
Les coefficients élastiques microscopiques $C_{\alpha\beta}^{ij}$ se composent de deux termes, tout d'abord le terme normal $B_{\alpha\beta}^{ij}$ correspondant d'une force de Born, et le terme provenant des variations de volume. Ce dernier a une forme très différente de celle du terme de Born. On peut en effet l'écrire

$$D_{\alpha\beta}^{ij} = \sum_{\substack{k \\ \text{voisin de } i \\ \text{et de } j}} A_{k\,ij} \frac{(\mathbf{r}_{ki})_\alpha (\mathbf{r}_{kj})_\beta}{|\mathbf{r}_{ki}|\,|\mathbf{r}_{kj}|} - \sum_{\substack{k \\ \text{voisin de } i \\ \text{et de } j}} A_{i\,jk} \frac{(\mathbf{r}_{ik})_\alpha (\mathbf{r}_{ij})_\beta}{|\mathbf{r}_{ik}|\,|\mathbf{r}_{ij}|}.$$

On retrouve dans ce cas, comme dans le cas des cristaux ioniques [2] *des forces s'exerçant entre deux ions par l'intermédiaire d'un troisième ion*. Ces forces, qui rappellent les forces de superéchange de Kramers [3] s'introduisent très normalement chaque fois que nous devons tenir compte de l'influence des voisins sur l'état énergétique des ions. Par analogie avec le cas des cristaux ioniques, nous leur donnerons encore le nom de forces de *polarisabilité*.

3. Nous avons utilisé notre modèle de forces interioniques au calcul du spectre de vibration de l'aluminium. Nous avons supposé que les seules forces de Born s'exercent entre proches voisins. Elles dépendaient alors de deux paramètres arbitraires. Comme le réseau de l'aluminium est simple (cubique faces centrées), nous n'avions qu'une seule constante $A_{i\,jk} = A$. Nous avions ainsi trois paramètres. Nous les avons calculés à partir des vibrations de basse fréquence déterminables par la théorie classique de l'élasticité. On peut alors déterminer complètement le spectre de vibration. La figure représente la variation de la vitesse de propagation des ondes longitudinales suivant (1, 0, 0) avec le

nombre d'onde. Les points expérimentaux correspondent aux déterminations de P. Olmer [4] obtenues à partir de l'effet Laval par voie directe. On peut au moins parler d'un accord qualificatif obtenu sans aucune hypothèse supplémentaire. Une meilleure approximation pourrait être obtenue en introduisant des forces de Born entre ions plus éloignés.



Al. onde longitudinale [100]

[1] Wigner et Seitz. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 509.
[2] Herpin A. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 243.
[3] Kramers. — *Physica*, 1939, **1**, 182.
[4] Olmer P. — *Thèse*, Paris, 1948.

Manuscrit reçu le 19 mars 1953.

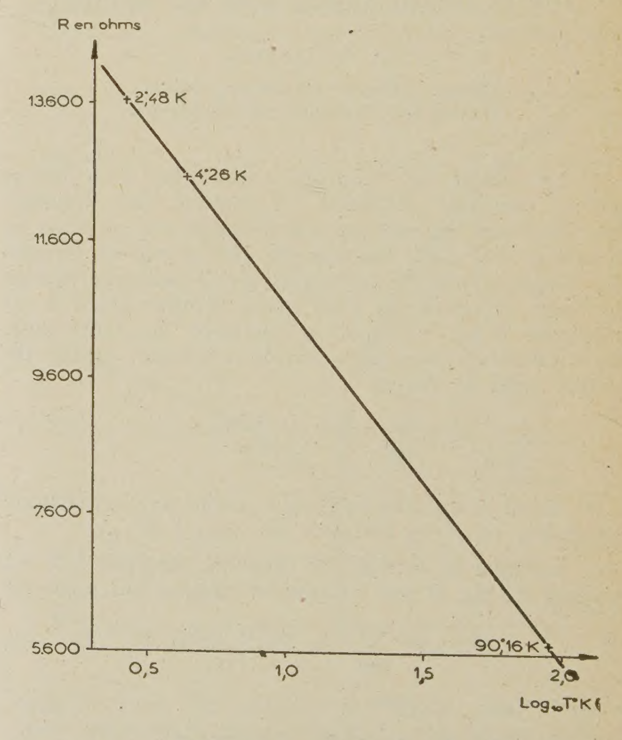
ÉTUDE DE RÉSISTANCES DE CARBONE POUR LA MESURE DES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES

Par Albert Lacaze et Jean Peretti.
Laboratoire de Grenoble du C. N. R. S.

Parmi les thermomètres utilisés dans la région de l'hydrogène et de l'hélium liquides, il semble que ceux qui utilisent la variation de résistance du carbone en fonction de la température soient les plus intéressants au point de vue de leur sensibilité et de leur maniabilité.

Giauque et al. [1], utilisèrent en 1938, pour mesurer la température d'un corps placé dans un champ magnétique, un dépôt de noir de fumée. Le coefficient de température de ce système permet de déceler une variation de température de l'ordre de 1/1000° de degré K, mais l'état physique du dépôt entraîne une variation isotherme de la résistance, due aux phénomènes d'adsorption des gaz et par conséquent dépendant de la pression résiduelle dans l'enceinte de mesure [2]. D'autre part, Clement et Quinell [3], puis Brown, Zemansky et Boorse [4] ont signalé la possibilité de mesures reproductibles à l'aide de résistances moulées de radio. Les résistances utilisées par ceux-ci étaient choisies parmi un grand nombre de types différents de résistances commerciales. Elles leur permettaient de mesurer la température avec une erreur maximum de 0,5 pour 100. Cependant, ce procédé se heurte à des difficultés quand on veut mesurer la température d'un échantillon de faible masse ou peu conducteur, eu égard à la capacité calorifique importante du thermomètre. En outre, ces auteurs ont constaté une non-ohmicité notable de ces résistances : par suite du mauvais contact thermique entre le bâtonnet et le corps à étudier, il s'établit en effet un gradient de température dans la résistance quand on fait passer le courant de mesure, gradient qui dépend évidemment de ce courant.

C'est pour pallier à ces difficultés que nous avons été amenés à expérimenter un nouveau type de résistance, étudié et confectionné par l'un de nous (J. P.). La résistance est constituée par une couche mince de graphite pur, déposé à partir d'une dispersion colloïdale dans l'alcool isopropylique (Dag Acheson n° 959), sur une céramique dont les extrémités sont argentées chimiquement. Après séchage, cette couche mince est recouverte d'une pellicule de polystyrène. Nous avons essayé également des dépôts obtenus à partir de dispersion aqueuse, tels que



Aquadag, Tilgraph : ils ont un coefficient de température inférieur et il est plus difficile de les recouvrir d'une couche protectrice efficace, par suite d'une mauvaise mouillabilité. Parmi de nombreux revêtements essayés (en particulier l'huile de lin, les esters glycérophtaliques, les esters cellulosiques, la gomme laque et l'araldite) nous avons trouvé que le polystyrène permettait d'obtenir une couche difficilement perméable aux gaz, ce qui limite considérablement les effets d'adsorption et supprime l'effet de pression résiduelle trouvé par Giauque. Cette couche reste plastique même aux très basses températures, comme nous l'a montré l'étude de la surface au microscope métallographique après retour à la température ordinaire. D'autre part, la masse du thermomètre est inférieure au 1/10 000ᵉ de celle du support. Le contact thermique avec l'échantillon de céramique est suffisamment bon pour que l'on puisse certifier l'égalité de température du corps étudié et du thermomètre; notre résistance présente un caractère ohmique normal pour des courants allant jusqu'à 0,2 mA, permettant ainsi d'opérer avec un pont moins sensible que celui de Clement et Quinell.

La sensibilité du dispositif permet d'apprécier 0,001° K dans l'hydrogène liquide. Pour donner une idée de cette sensibilité nous donnons dans le graphique ci-dessus les valeurs mesurées aux températures de l'oxygène liquide sous 76 cm de Hg, de l'hélium liquide [5] sous 76 cm et sous 7,4 cm de Hg, d'une résistance de valeur nominale 3132 Ω à la température ordinaire.

[1] GIAUQUE, STOUT and CLARK. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1053.
[2] GEBALL, LYON, WHELAN et GIAUQUE. — *Rev. Sc. Instr.*, 1952, **23**, 23.
[3] CLEMENT et QUINELL. — *Ibid.*, 1952, **23**, 213.
[4] BROWN, ZEMANSKY et BOORSE. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 1050.
[5] WEIL L. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 241.

Manuscrit reçu le 13 mars 1953.

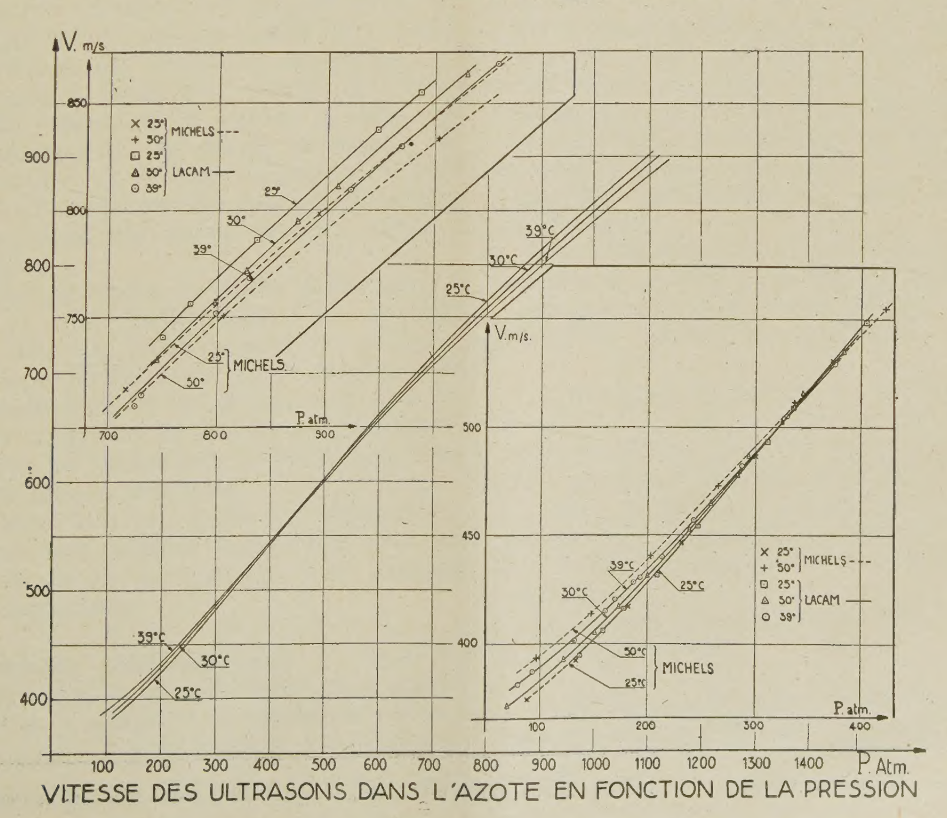
VITESSE DES ULTRASONS DANS L'AZOTE JUSQU'A DES PRESSIONS ATTEIGNANT 1150 atm

Par André LACAM,
Laboratoire des Hautes Pressions,
Bellevue.

Exploitant les possibilités d'un appareillage qui a servi précédemment à étudier la propagation des ultrasons dans l'argon [1], [2] par la méthode de diffraction de la lumière [3], j'ai effectué des mesures analogues dans l'azote jusqu'à 1150 atm.

Le gaz employé a été fourni par la Société « l'Air liquide ». C'était de l'azote du type R, les pourcentages en poids d'impuretés étant les suivants : moins de 0,001 pour 100 d'eau, des traces d'argon et d'oxygène.

Comme précédemment, les résultats montrent (*voir* tableau et courbes ci-après) que la vitesse croît notablement avec la pression. Une comparaison



VITESSE DES ULTRASONS DANS L'AZOTE EN FONCTION DE LA PRESSION

25° C.		30° C.		39° C.	
P (atm).	V (m/s).	P (atm).	V (m/s).	P (atm).	V (m/s).
136,5	394,5	95,8	383	79,4	380,9
158,8	405,5	122	392,5	93	387
177,2	415,5	172,3	416,5	132,6	401
209	431	199,4	431	160,6	414
247,8	453	239,1	451,5	170,3	420
311,7	493	259,6	476	193,6	430
335,9	509	294,2	486	214	439,5
404,7	547,5	341,6	514,5	288,5	481,5
472	590	383,4	533,5	374,7	528,5
509	621,5	462,7	581,5	431,7	560,5
578	647	578,9	655,8	540,4	622,5
598	661	672	699	654,4	684
664	701	745,5	731	725,4	710
750	741,5	797,6	757,5	830	769,5
782	761	827,6	771	923,2	810,5
836,4	786,4	874	795,5	969,3	830
948	837,5	911	811,5	1060	868,5
987,5	860	1031	864	1100	878,5
1089	885	1083	882	1137	895

avec les résultats que Michels [4] et ses collaborateurs ont obtenus par des moyens purement thermodynamiques montre un bon accord jusqu'à des pressions voisines de 500 atm. Aux plus fortes pressions, une légère différence apparaît, la vitesse des ultrasons semblant subir une dispersion avec la fréquence, si l'on assimile les valeurs de Michels à celles que donneraient des ondes sonores de basses fréquences.

Notons l'influence de la température. Aux faibles pressions et jusqu'à 500 atm, la vitesse croît avec la température. Cependant, la variation avec la température s'atténue avec la pression. Dans un domaine de 150 atm, les courbes semblent pratiquement confondues. Ensuite, un accroissement de température donne des vitesses inférieures. Ce phénomène de décroissance de la vitesse avec la température se retrouve quand on calcule la vitesse à partir des résultats de Michels et ses collaborateurs.

Ci-joints, les résultats obtenus avec un quartz oscillant de 3 mm d'épaisseur vibrant sur sa fondamentale. La fréquence observée est voisine de 900 kHz. La précision moyenne est de 1 pour 100. Les mesures ont été faites aux températures de 25, 30 et 39° à ± 0,05° C.

[1] LACAM A. et NOURY J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **234**, 362-364.
[2] LACAM A. et NOURY J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 589.
[3] LUCAS R. et BIQUARD P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 2132.
[4] MICHELS A., LUNBECK R. J. et WOLKERS G. J. — *Publication of the Van der Waals Fund*, n° 115.

Manuscrit reçu le 7 mars 1953.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. 143152 IMP. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1953.